

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 2 agosto 1903.

Matematica. — *Sulle serie di funzioni analitiche.* Nota di CARLO SEVERINI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

In questa Nota, riprendendo alcune ricerche, che di recente ho pubblicato sullo stesso argomento ⁽¹⁾, dimostro anzitutto il seguente teorema:

Indichi Γ un'area finita, connessa, a contorno rettificabile, nel piano della variabile complessa x , e sia data una successione ordinata, infinita, di funzioni

$$\varphi_0(x), \varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots, \varphi_n(x), \dots,$$

ad un valore, analitiche, regolari in quell'area, il contorno incluso.

Se nei punti di un insieme uniformemente denso sul contorno (e quindi in tutto il contorno) è soddisfatta, per ogni numero intero, positivo m , la disuguaglianza

$$(1) \quad \left| \sum_0^m \varphi_n(x) \right| < G,$$

⁽¹⁾ *Sulle serie di funzioni analitiche*, Foggia, Stab. Tipo-Litogr. De Nido Francesco Paolo, 1903. Cfr. anche Stieltjes, Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse, vol. VIII, 1894, p. J, 56; Osgood, *Note on the functions defined by infinite series whose terms are analytic functions of a complex variable* ecc. Annals of Mathematics, Second Series, vol. III, n. 1, October 1901; Arzelà, *Sulle serie di funzioni analitiche*, Rendic. della R. Acc. delle Scienze di Bologna, novembre 1902; Vitali, *idem*, Rendic. del R. Ist. Lomb. di sc. e lett., 1903.

ove G indica una costante, positiva, finita, e se posto:

$$x = \xi + i\eta$$

$$\varphi_n(x) = P_n(\xi, \eta) + iQ_n(\xi, \eta) \quad (n = 0, 1, 2, \dots, \infty),$$

una delle due serie

$$\sum_0^\infty P_n(\xi, \eta), \quad \sum_0^\infty Q_n(\xi, \eta)$$

è determinata nei punti di un insieme uniformemente denso sul contorno (finito) di una qualche area posta in Γ , mentre l'altra è tale in un punto qualsivoglia di quest'area; la serie

$$\Phi(x) = \sum_0^\infty \varphi_n(x)$$

converge in egual grado in ogni area interna: quindi ivi rappresenta una funzione ad un valore, analitica, regolare, è derivabile termine a termine, e via dicendo.

Stabilito questo teorema mi valgo in seguito di esso per giungere ad altri notevoli risultati: dapprima al risultato che le medesime proprietà sopra dette possono per la serie $\Phi(x)$ dimostrarsi mediante ipotesi assai generali, fatte pei soli punti del contorno di Γ , e precisamente se, essendo, come nel teorema dianzi enunciato, soddisfatta la disuguaglianza (1), la serie medesima è lungo il contorno convergente (¹); quindi al risultato che, ove si ammetta la convergenza della $\Phi(x)$ in ogni punto interno a Γ , a fine di concludere, che essa rappresenta in ogni area interna una funzione ed un valore, analitica, regolare, basta anche sapere, che, per infiniti valori di m , è, nei punti del detto insieme, soddisfatta la (1).

1. Facciamo per il momento soltanto l'ipotesi, che, nei punti di un insieme uniformemente denso sul contorno dell'area Γ , sia, per ogni m , soddisfatta la disuguaglianza (1).

Vediamo quali conseguenze se ne possono senz'altro ricavare.

Indichiamo con Γ' un'area interna a Γ , con t una variabile d'integrazione, e con γ il contorno di Γ , percorso nel senso positivo.

Per ogni x di Γ' sarà:

$$\sum_0^m \varphi_n(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{\sum_0^m \varphi_n(t)}{t-x} dt, \quad \frac{d}{dx} \sum_0^m \varphi_n(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{\sum_0^m \varphi_n(t)}{(t-x)^2} dt;$$

(¹) Il risultato è analogo a quello stabilito da Runge nella Nota: *Zur Theorie der Analytischen Functionen*, Acta Mathematica, VI, 1885, cioè che la convergenza uniforme lungo il contorno produce la convergenza uniforme in ogni area interna; cfr. anche Bucca, *Sopra certi integrali e certi sviluppi in serie*; Rendic. del Circ. mat. di Palermo, t. XII, 1898.

e quindi:

$$(2) \quad \left| \sum_0^m \varphi_n(x) \right| < \frac{G\bar{\gamma}}{2\pi d}, \quad \left| \frac{d}{dx} \sum_0^m \varphi_n(x) \right| < \frac{G\bar{\gamma}}{2\pi d^2},$$

ove d rappresenta la minima distanza, che può intercedere fra un punto del contorno di Γ' ed un punto del contorno di Γ , e $\bar{\gamma}$ la lunghezza di questo ultimo.

Se pertanto consideriamo le due successioni

$$(3) \quad P_0(\xi, \eta), \sum_0^1 P_n(\xi, \eta), \sum_0^2 P_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^m P_n(\xi, \eta), \dots$$

$$(4) \quad Q_0(\xi, \eta), \sum_0^1 Q_n(\xi, \eta), \sum_0^2 Q_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^m Q_n(\xi, \eta), \dots,$$

troviamo, per le (2), qualunque sia m ed in ogni punto (ξ, η) di Γ' :

$$\left| \sum_0^m P_n(\xi, \eta) \right| < \frac{G\bar{\gamma}}{2\pi d}, \quad \left| \sum_0^m Q_n(\xi, \eta) \right| < \frac{G\bar{\gamma}}{2\pi d},$$

$$\left| \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_0^m P_n(\xi, \eta) \right| = \left| \frac{\partial}{\partial \eta} \sum_0^m Q_n(\xi, \eta) \right| < \frac{G\bar{\gamma}}{2\pi d^2},$$

$$\left| \frac{\partial}{\partial \eta} \sum_0^m P_n(\xi, \eta) \right| = \left| \frac{\partial}{\partial \xi} \sum_0^m Q_n(\xi, \eta) \right| < \frac{G\bar{\gamma}}{2\pi d^2}.$$

Le prime due disuguaglianze ci dicono, che le successioni (3) e (4) sono composte di funzioni comprese tutte fra due limiti fissi, finiti; le altre che le funzioni medesime sono *egualmente continue* in Γ' .

Ne segue, ⁽¹⁾ che ognuna di quelle successioni deve ammettere una o più *funzioni limiti continue* nell'area Γ' , alle quali successioni da esse estratte tendono in egual grado; di più che, se, ad esempio, $P(\xi, \eta)$ è per la (3) una di tali funzioni limiti continue, e

$$\sum_0^{m_1} P_n(\xi, \eta), \sum_0^{m_2} P_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^{m_n} P_n(\xi, \eta), \dots$$

una successione, estratta dalla (3), che a $P(\xi, \eta)$ tende in egual grado, la corrispondente successione

$$\sum_0^{m_1} Q_n(\xi, \eta), \sum_0^{m_2} Q_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^{m_n} Q_n(\xi, \eta), \dots,$$

(1) Cfr. Arzelà, l. c., § 4.

estratta dalla (4), ammette in Γ' un'unica funzione limite continua, o più funzioni limiti continue, differenti fra loro per quantità costanti.

2. Quanto abbiamo detto nel paragrafo precedente, ove si ammetta inoltre che la serie $\sum_0^\infty P_n(\xi, \eta)$ sia determinata (quindi convergente) nei punti di un insieme uniformemente denso sul contorno (finito) di una qualche area Γ'' interna a Γ' , e l'altra serie, $\sum_0^\infty Q_n(\xi, \eta)$, determinata in un punto qualsivoglia di quell'area, conduce facilmente a stabilire, che la

$$\Phi(x) = \sum_0^\infty g_n(x) = \sum_0^\infty P_n(\xi, \eta) + i \sum_0^\infty Q_n(\xi, \eta),$$

converge in egual grado nell'area Γ' .

Basterà provare che, sotto le ipotesi ora dette, ognuna delle successioni (3) e (4) ammette un'unica funzione limite continua in Γ' , perchè allora dalla eguale continuità delle successioni medesime segue senz'altro, che esse tendono uniformemente a tali funzioni limiti; e ciò è quanto occorre al nostro scopo.

Intanto la successione (3) deve ammettere un'unica funzione limite continua nell'area Γ'' : supponendo infatti che più funzioni limiti continue potessero ivi esistere per la (3), queste dovrebbero incidere nei punti del detto insieme, uniformemente denso sul contorno di Γ'' ed, a cagione della loro continuità, in tutti i punti di tale contorno; come funzioni armoniche, finite e continue insieme alle loro derivate parziali di tutti gli ordini, dovrebbero poi coincidere nei punti interni a Γ'' .

La successione (4) ammette anch'essa in quest'area una sola funzione limite continua, giacchè, per la convergenza della serie $\sum_0^\infty Q_n(\xi, \eta)$ in un punto, risultano nulle le costanti, di cui alla fine del paragrafo precedente.

Ciò posto è facile stabilire il medesimo risultato per la rimanente parte di Γ' .

Se è possibile la (3), ad esempio, ammetta quivi più funzioni limiti continue.

Siano $P(\xi, \eta)$ e $\bar{P}(\xi, \eta)$ due di queste, e ad esse tendano rispettivamente in egual grado le successioni

$$\sum_0^{m_1} P_n(\xi, \eta), \sum_0^{m_2} P_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^{m_n} P_n(\xi, \eta), \dots$$

$$\sum_0^{\bar{m}_1} \bar{P}_n(\xi, \eta), \sum_0^{\bar{m}_2} \bar{P}_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^{\bar{m}_n} \bar{P}_n(\xi, \eta), \dots$$

Considerando le successioni corrispondenti, estratte dalla (4)

$$\sum_0^{m_1} Q_n(\xi, \eta), \sum_0^{m_2} Q_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^{m_n} Q_n(\xi, \eta), \dots$$

$$\sum_0^{\overline{m}_1} Q_n(\xi, \eta), \sum_0^{\overline{m}_2} Q_n(\xi, \eta), \dots, \sum_0^{\overline{m}_n} Q_n(\xi, \eta), \dots,$$

e chiamando $Q(\xi, \eta)$, $\overline{Q}(\xi, \eta)$ le funzioni limiti continue, a cui esse tendono in egual grado, veniamo ad avere, per tutto il campo Γ' , due funzioni ad un valore, analitiche, regolari

$$P(\xi, \eta) + i Q(\xi, \eta), \overline{P}(\xi, \eta) + i \overline{Q}(\xi, \eta).$$

Queste, coincidendo nei punti di Γ'' , devono coincidere anche in tutto il resto di Γ' , e però si ha:

$$P(\xi, \eta) = \overline{P}(\xi, \eta), Q(\xi, \eta) = \overline{Q}(\xi, \eta).$$

Il teorema enunciato in principio è dunque completamente dimostrato.

3. Si può giungere alle stesse conclusioni, come abbiamo sopra asserito, supponendo ancora che, nei punti di un insieme uniformemente denso sul contorno dell'area Γ , sia, per ogni m , soddisfatta la disuguaglianza (1), e che in ogni punto del contorno medesimo converga la serie

$$\Phi(x) = \sum_0^\infty \varphi_n(x).$$

Evidentemente, per il teorema dianzi dimostrato, basterà far vedere che, sotto le ipotesi ora dette, la serie $\Phi(x)$ è, anche nei punti interni a Γ , convergente.

A tal uopo osserviamo che, essendo la $\Phi(x)$ convergente in tutti i punti del contorno di Γ , se, per ogni n fisso, esistono su tale contorno archi determinati, in ogni cui punto, per un qualche valore di p , si ha:

$$\left| \sum_n^{n+p} \varphi_n(x) \right| \geq \sigma,$$

essendo σ un numero positivo, prefissato a piacere, la somma di questi archi, al crescere infinito di n , tende a zero.

Questo teorema è un'ovvia estensione di un teorema stabilito dal prof. Arzelà per le serie di funzioni reali di variabile reale ⁽¹⁾, e la dimostrazione di esso si farebbe in modo analogo a quello tenuto pel suo caso dall'Arzelà. Crediamo superfluo ripeterla qui.

Assegnato un numero positivo ε , piccolo a piacere, noi possiamo dunque trovare un valore n' dell'indice n siffatto, che la somma degli archi determinati del contorno di Γ , in ogni cui punto, per un qualche p , risulta:

$$\left| \sum_{n'}^{n'+p} \varphi_n(x) \right| \geq \sigma,$$

sia minore di ε .

Se x è un punto interno a Γ , di cui l rappresenta la minima distanza dal contorno, e se poniamo, come sopra, pei punti di questo, $x = t$, sarà a più forte ragione minore di ε , la somma degli archi determinati, in ogni cui punto, per un qualche p , è:

$$\left| \sum_{n'}^{n'+p} \frac{\varphi_n(t)}{t-x} \right| \geq \frac{\sigma}{l}.$$

Allora, osservando che, per ogni p fisso, può scriversi:

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \sum_{n'}^{n'+p} \frac{\varphi_n(t)}{t-x} dt = \sum_{n'}^{n'+p} \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} \frac{\varphi_n(t)}{t-x} dt = \sum_{n'}^{n'+p} \varphi_n(x),$$

noi giungiamo facilmente a concludere, che, nel punto x considerato, deve essere:

$$(5) \quad \left| \sum_{n'}^{n'+p} \varphi_n(x) \right| < \frac{2G\varepsilon + \sigma\bar{\gamma}}{2\pi l}.$$

Infatti risaliamo alla definizione d'integrale.

Scomposto il contorno dell'area Γ in parti δ mediante i punti di divisione:

$$t_0, t_1, t_2, \dots, t_n \quad (t_0 \equiv t_n),$$

e, detto θt_h un punto qualsivoglia dell'arco (t_{h-1}, t_h) , l'integrale

$$\int_{\gamma} \sum_{n'}^{n'+p} \frac{\varphi_n(t)}{t-x} dt$$

(1) Cfr. la Nota: *Un teorema intorno alla serie di funzioni*. Questi Rendiconti, 12 aprile 1885.

si ottiene come limite della somma

$$(6) \quad \sum_1^{\infty} h \left[\sum_{n'}^{n'+p} \frac{\varphi_n(\theta/h)}{\theta t_h - x} \right] \cdot (t_h - t_{h-1}),$$

al decrescere simultaneo ed infinito delle parti δ .

Ma la somma delle parti δ non contenenti nessun punto, in cui risulti

$$\left| \sum_{n'}^{n'+p} \frac{\varphi_n(t)}{t - x} \right| < \frac{\sigma}{l}$$

deve essere, per quanto è stato dianzi detto, minore di ε ; inoltre qualunque sia t , si ha:

$$\left| \sum_{n'}^{n'+p} \frac{\varphi_n(t)}{t - x} \right| < \frac{2G}{l}.$$

Se ne ricava che, per ogni sistema di divisione del contorno di Γ , la (6) può sempre assumere un valore minore, in modulo, di $\frac{2G\varepsilon + \sigma\bar{\gamma}}{l}$; e ciò prova la validità della (5).

Poichè σ ed ε sono numeri fra loro indipendenti, e che possono essere presi piccoli a piacere, noi arriviamo in tal modo al risultato, che, per ogni punto x fisso, interno a Γ , comunque si scelga un numero positivo g , si può sempre trovare nella serie $\Phi(x)$ un termine siffatto, che la somma di quanti si vogliano termini dopo di esso sia, in modulo, minore di g .

La convergenza della serie $\Phi(x)$ nei punti interni a Γ è pertanto dimostrata, e possiamo ora enunciare il seguente teorema:

Nelle ipotesi poste a principio per le singole funzioni $\varphi_n(x)$, se nei punti di un insieme uniformemente denso sul contorno dell'area Γ (e quindi in tutto il contorno) è soddisfatta, per ogni m , la disuguaglianza

$$\left| \sum_0^m \varphi_n(x) \right| < G,$$

ove G indica una costante positiva, finita, e se la serie

$$\Phi(x) = \sum_0^{\infty} \varphi_n(x)$$

converge lungo il contorno medesimo, si può concludere, che tale serie converge in egual grado in ogni area interna, e però che ivi rappresenta

una funzione ad un valore, analitica, regolare, che è derivabile termine a termine, e via dicendo.

4. Le ipotesi dei due teoremi precedenti producono la convergenza uniforme della serie $\Phi(x)$ in ogni area interna a Γ , condizione non necessaria ⁽¹⁾, affinchè questa possa ivi rappresentare una funzione ad un valore, analitica, regolare.

Sorge pertanto l'idea di eseguire sull'argomento in discorso, nuove e più generali ricerche ⁽²⁾.

Noi vogliamo qui accennare ad un caso notevole, considerato già nella citata Memoria, la cui trattazione dipende da quanto è stato detto nei primi due paragrafi.

Ammettiamo che la $\Phi(x)$ converga in ogni punto interno a Γ , e che nei punti di un insieme uniformemente denso sul contorno (e quindi in tutto il contorno) la somma dei primi m termini si mantenga, per infiniti valori di m :

$$\overline{m_1}, \overline{m_2}, \overline{m_3}, \dots, \overline{m_n}, \dots$$

minore in modulo di una costante positiva, finita.

Da quanto abbiamo esposto nei detti paragrafi, noi ricaviamo che la successione

$$\sum_0^{\overline{m_1}} \varphi_n(x), \sum_0^{\overline{m_2}} \varphi_n(x), \sum_0^{\overline{m_3}} \varphi_n(x), \dots, \sum_0^{\overline{m_n}} \varphi_n(x), \dots,$$

in ogni area Γ' , interna a Γ , tende uniformemente alla $\Phi(x)$: questa ivi rappresenta pertanto una funzione ad un valore, analitica, regolare, e di più converge in egual grado semplicemente ⁽³⁾. Sarà inoltre derivabile termine a termine se la serie delle derivate è convergente, integrabile termine a termine (lungo una linea finita contenuta in Γ') se è convergente la serie degli integrali.

Concludendo possiamo dunque enunciare il teorema:

Sotto le solite ipotesi per le singole funzioni $\varphi_n(x)$, se la serie

$$\Phi(x) = \sum_0^{\infty} \varphi_n(x)$$

è in ogni punto interno a Γ convergente, e se, nei punti di un insieme

(1) Cfr. Runge, l. c.

(2) Cfr. la mia Memoria citata in principio.

(3) Cfr. Dini, *Fondamenti per la teoria delle funzioni* ecc., pag. 103.

uniformemente denso sul contorno (e quindi in tutto il contorno) si ha, per infiniti valori di m :

$$\left| \sum_0^m g_n(x) \right| < G,$$

ove G indica una costante positiva, finita, si può concludere, che, in ogni area Γ' interna a Γ , quella serie rappresenta una funzione ad un valore, analitica, regolare, e di più converge in egual grado semplicemente; che è derivabile termine a termine, se la serie delle derivate è convergente; integrabile termine a termine (lungo una linea finita, contenuta in Γ) se è convergente la serie degli integrali.

Osservazione: I teoremi precedenti si estendono senza alcuna difficoltà alle serie, i cui termini sono funzioni ad un valore, analitiche, regolari nell'area esterna ad una curva finita, chiusa.

È anche ovvio che considerazioni analoghe possono farsi per i prodotti infiniti ed in generale per ogni modo di rappresentare una funzione come limite di una successione ordinata, infinita di funzioni, ad un valore, analitiche, regolari.

Fisica. — *Birifrangenza elettrostatica nei miscugli liquidi.*

Nota del dott. A. ZAMPETTI, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. I liquidi isolanti sotto l'azione di un campo elettrico uniforme acquistano le proprietà di un cristallo uniassico con l'asse parallelo alle linee di forza, e l'esperienza dimostra che il ritardo δ fra il raggio ordinario e lo straordinario, per ogni centimetro di dielettrico attraversato, è proporzionale al quadrato dell'intensità del campo elettrico agente. Di qui la legge di Kerr:

$$\delta = K \frac{V^2 l}{a^2},$$

ove V è la differenza di potenziale fra gli elettrodi posti alla distanza a , l è il cammino percorso dal raggio incidente attraverso il campo indotto e K rappresenta la *costante di Kerr* relativa al mezzo cimentato.

Il comportamento di questa costante nei miscugli liquidi è stato oggetto di studio per parte del Quinke (1) e dello Schmidt (2). Il Quinke, mescolando il solfuro di carbonio in diverse proporzioni con l'etere, e misurando di ciascun miscuglio la costante K corrispondente, osserva che questa non è

(1) Wied. Annal., XXIX, pag. 729, 1883.

(2) Drud. Annal., IV, 7, pag. 142, 1902.

una costante additiva, vale a dire che non può essere calcolata con una relazione del tipo:

$$K = \frac{K_1 V_1 + K_2 V_2}{V_1 + V_2},$$

ove K_1 e K_2 rappresentano le costanti dei componenti il miscuglio, e V_1 e V_2 i rispettivi volumi. Infatti ecco i risultati che egli ottiene:

Parti di		$K \cdot 10^6$ ottenuto	$K \cdot 10^6$ calcolato	Differenza
zolfo	etere			
3	1	27,25	22,64	4,61
1	1	19,48	12,91	6,57
1	5	4,42	— 0,06	4,36

e poichè le differenze fra i valori di K osservati e quelli calcolati sono molto forti, ciò starebbe a provare che la formula scritta non rappresenta esattamente il fenomeno in questione.

Lo Schmidt poi, in seguito alle ricerche fatte sui miscugli di zolfo di carbonio con benzolo e con cloroformio, arriva alla conclusione che non esiste alcuna legge semplice, che regoli i valori della costante di Kerr nei miscugli.

2. Nonostante le ricerche precedenti, ho voluto estendere lo studio del fenomeno ad un maggior numero di miscugli ed in ispecial modo a quelli tra sostanze che per rapporto alla birifrangenza elettrostatica hanno segno diverso.

Il condensatore da me adoperato per assoggettare i liquidi all'azione di un campo elettrostatico è dello stesso tipo di quello di cui si è servito lo Schmidt, per cui trovo superfluo ripeterne la descrizione.

Le misure della costante K sono state fatte adottando un metodo di paragone, per eliminare così la determinazione diretta del potenziale, la cui incertezza può molto influire sui risultati finali, dato che le birifrangenze crescono come i quadrati dei potenziali corrispondenti. La sostanza adoperata per paragonare fra di loro le birifrangenze eccitate da uno stesso campo elettrico e in essa e in un altro liquido qualunque, è stato il zolfo di carbonio. Ora Lemoine ⁽¹⁾ ha trovato che la costante corrispondente al zolfo è $3,70 \cdot 10^{-7}$, per cui se misuro le birifrangenze

$$\delta_1 = K_1 \frac{V^2 l_1}{a_1^2},$$

$$\delta_2 = 3,70 \cdot 10^{-7} \frac{V^2 l_2}{a_2^2},$$

(1) Compt. rend. 122, pag. 835 (1896).

eccitate dalla stessa differenza di potenziale fra le armature di due condensatori l'uno pieno del miscuglio da cimentare e l'altro pieno di solfuro, potrò da esse dedurre il valore di K_1 , sia in modo relativo, sia anche in modo assoluto per mezzo della relazione:

$$K_1 = \frac{a_1^2 l_2}{a_2^2 l_1} 3,70.10^{-7} \frac{\delta_1}{\delta_2},$$

che dalle due precedenti si ricava.

I valori di δ_1 e δ_2 sono stati misurati mediante un compensatore a vetro. Una molla comprimibile con una vite a testa graduata scorrente lungo un regolo anch'esso graduato, trasmette la propria pressione ad una lastrina di vetro, la quale, se si gira opportunamente tutto il sistema, può essere compressa sia parallelamente che normalmente alle linee di forza. Misurata alla luce del sodio mediante un compensatore di Babinet la birifrangenza eccitata nel vetro da una pressione determinata, potevo in tal modo compensare e quindi misurare le birifrangenze elettrostatiche dei liquidi.

Ricordiamo che il fondamento del mio metodo di misura è la costanza del potenziale durante una stessa serie di determinazioni delle quantità δ_1 e δ_2 che sono state dedotte come media di sei letture successive, e poichè ogni lettura si è discostata pochissimo dalla media, così se ne può concludere che la disposizione seguente è stata molto opportuna per lo scopo richiesto.

In derivazione con i poli di una Holtz a due dischi giranti, mantenuta in velocità costante da un piccolo motore elettrico, ho posto da una parte un sistema di punte (—) e piano (+), e dall'altra, attraverso a resistenze ad acqua, uno o l'altro dei condensatori ed un elettrometro Thomson per altri potenziali con ago e quadranti verticali. Ora variando la distanza delle punte dal piano varia anche il potenziale in tutto il circuito, per cui utilizzando questo apparecchio semplicissimo ho potuto, per ogni serie di misure sui due condensatori, ricondurre costantemente il potenziale al valore corrispondente alla prima lettura, mantenendo l'indice dell'ago sempre nella medesima posizione rispetto ad una graduazione empirica.

Riepilogando, fissati i due condensatori, l'uno col solfuro e l'altro col miscuglio da analizzare, in modo che il piano di polarizzazione della luce incidente fosse a 45° dalle linee di forza (e ciò si è ottenuto cercando quella posizione dei nicols e dei condensatori alla quale corrispondeva una birifrangenza elettrostatica nulla e girando poi i nicols di 45°) li ponevo successivamente sotto l'azione del campo elettrico e facevo le letture al compensatore a vetro, avendo cura che ad ognuna di esse corrispondesse sempre lo stesso valore del potenziale.

3. I liquidi dei quali ho studiato i miscugli nella proporzione di 10 in 10 sono il *solfuro di carbonio* (CS_2), il *benzolo* (C_6H_6), il *cloroformio*

(CHCl_3) ed il *bromoformio* (CHBr_3): i primi due hanno la birifrangenza elettrostatica positiva, gli altri due la negativa. Le costanti ad essi corrispondenti le ho trovate, col mio metodo di misura, molto coincidenti con quelle date dallo Schmidt e ciò mi convince che il metodo adottato permette di misurare con precisione molto soddisfacente i valori di K. Ecco quelli relativi ai quattro liquidi adoperati:

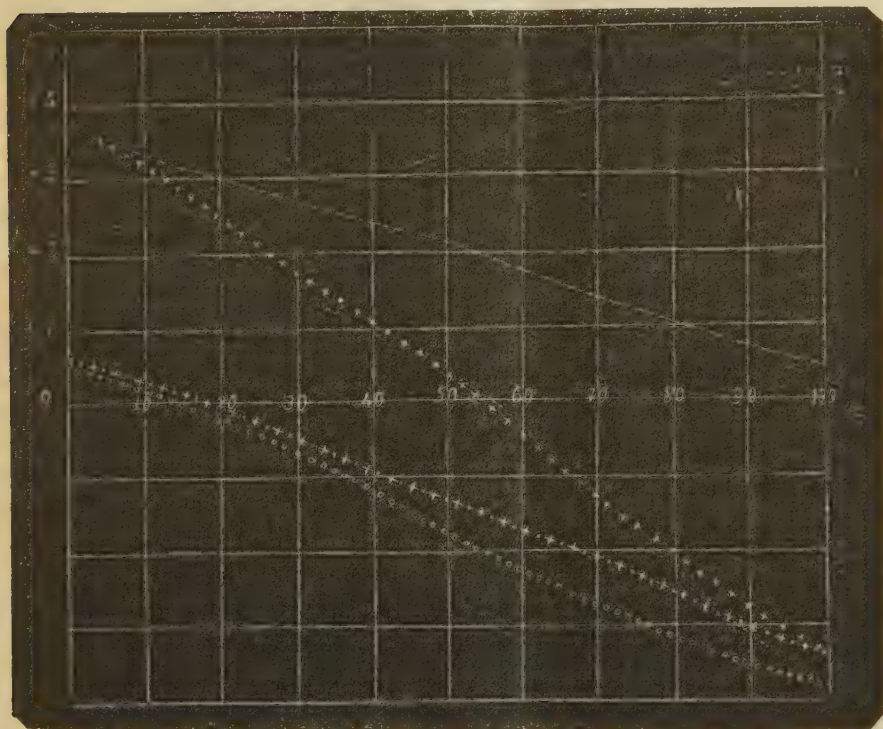
Solfuro di carbonio	+ $3,70 \cdot 10^{-7}$
Benzolo	+ 0,46 —
Cloroformio	— 3,80 —
Bromoformio	— 3,34 —

Il primo miscuglio analizzato è stato quello di solfuro di carbonio con cloroformio per verificare le anomalie riscontrate dallo Schmidt. L'A. infatti ha visto effetti singolari specialmente quando il CHCl_3 entra nel miscuglio con le proporzioni del 10 e del 40 per cento, perchè in tal caso non ha potuto mai compensare perfettamente la birifrangenza eccitata, ottenendo soltanto un minimo d'intensità luminosa. Ho supposto fin da principio che ciò fosse dovuto ad un effetto di dispersione, che sarebbe più forte nel caso di quei tali miscugli, e questa previsione è stata confermata dall'esperienza. Infatti, sottoposti successivamente quei due miscugli all'azione del campo esterno, ho cercato portare nell'un caso e nell'altro il potenziale ad un valore al quale corrispondesse una birifrangenza elettrostatica uguale alla birifrangenza naturale di una mica sottilissima. Allora, se la luce adoperata era monocromatica (lampada a sodio), la compensazione con la mica si otteneva perfettamente, mentre che con la luce bianca (acetilene) si riusciva solo ad ottenere un minimo d'intensità luminosa. Nel corso delle mie esperienze ho potuto notare che miscugli fra gli stessi liquidi ma in proporzioni diverse, presentano spesso il fenomeno di acquistare birifrangenze elettrostatiche più o meno compensabili col compensatore a vetro, sicchè è probabile che l'effetto visto dallo Schmidt sia realmente dovuto a dispersione della luce bianca, dispersione variabile da miscuglio a miscuglio.

Credo opportuno far notare un effetto diverso che mi è occorso osservare. Appena preparato un miscuglio ed assoggettato all'azione del campo, tanto il potenziale quanto la birifrangenza elettrostatica del liquido non assumevano istantaneamente il valore corrispondente al campo esterno, sibbene passavano per gradi successivi e dopo aver tenuto il miscuglio per qualche tempo soggetto all'induzione elettrica, ogni qual volta si caricavano le armature del condensatore, l'effetto visto in principio non era più riscontrabile, sicchè mi sembra che esso sia dovuto al fatto, che inizialmente la forza elettrica debba compiere l'ufficio di rendere il miscuglio molto più omogeneo di quello che possa farsi agitando meccanicamente i due liquidi.

4. I valori trovati per K nei diversi miscugli possono dedursi dalle curve che seguono, le quali sono state disegnate prendendo per ordinate i

I	CS ₂ con CH Cl ₃
II	+++++	CS ₂ con CH Br ₃
III	oooooooo	C ₆ H ₆ con CH Cl ₃
IV	+++++	C ₆ H ₆ con CH Br ₃
V	-----	CS ₂ con C ₆ H ₆



valori di $K \cdot 10^7$ e per ascisse i volumi di un componente per ogni cento parti dell'altro.

5. Esaminando queste curve, possiamo osservare che esse in generale tendono ad assumere un andamento rettilineo, vale a dire che la relazione cercata fra la costante K di un miscuglio e le costanti ed i volumi dei componenti è del tipo lineare:

$$K = \alpha + \beta \frac{v}{100}.$$

Dette K_1 e K_2 le costanti dei componenti e v_2 il volume del liquido la cui costante è K_2 , poichè per $v_2 = 0$ si ha $K = K_1$ quindi $\alpha = K_1$ e

per $v_2 = 100$ si ha $K = K_2$ quindi $\beta = K_2 - K_1$, la formula precedente diventa

$$K = K_1 + (K_2 - K_1) \frac{v_2}{100}$$

analogamente a quella da cui è partito il Quincke. Però per l'andamento stesso delle curve è da supporre che nei casi da me studiati il valore di K calcolato si accosti al valore sperimentale, molto più di quello che non gli si accosti per il solo miscuglio studiato dal Quincke. Nelle tavole seguenti si possono riscontrare le differenze Δ fra i valori della costante di Kerr calcolati e quelli osservati.

I.

Parti di		$K \cdot 10^7$	$K \cdot 10^7$	Δ
CS ₂	CH Cl ₃	calcolato	osservato	
90	10	+ 2,95	+ 3,00	- 0,05
80	20	2,20	2,23	- 0,03
70	30	1,45	1,49	- 0,04
60	40	0,70	0,98	- 0,28
50	50	- 0,05	0,34	- 0,29
40	60	0,80	0,00	+ 0,80
30	70	1,55	- 1,41	+ 0,14
20	80	2,30	2,29	+ 0,01
10	90	3,05	3,17	- 0,12

II.

Parti di		$K \cdot 10^7$	$K \cdot 10^7$	Δ
CS ₂	CH Br ₃	calcolato	osservato	
90	10	+ 3,00	+ 3,27	- 0,27
80	20	2,30	2,36	- 0,06
70	30	1,59	1,71	- 0,12
60	40	0,89	0,98	- 0,09
50	50	0,22	0,25	- 0,03
40	60	- 0,52	0,00	+ 0,52
30	70	1,22	- 1,33	- 0,11
20	80	1,93	2,04	- 0,11
10	90	2,63	2,70	- 0,07

III.

Parti di		$K \cdot 10^7$	$K \cdot 10^7$	Δ
C ₆ H ₆	CH Cl ₃	calcolato	osservato	
90	10	+ 0,04	0,00	+ 0,04
80	20	- 0,39	- 0,24	+ 0,15
70	30	0,81	0,66	+ 0,15
60	40	1,24	1,17	- 0,07
50	50	1,67	1,77	- 0,10
40	60	2,09	2,37	- 0,28
30	70	2,56	2,73	- 0,17
20	80	2,84	3,20	- 0,36
10	90	3,37	3,56	- 0,19

IV.

Parti di		$K \cdot 10^7$	$K \cdot 10^7$	Δ
C ₆ H ₆	CH Br ₃	calcolato	osservato	
90	10	+ 0,08	+ 0,15	- 0,07
80	20	- 0,30	0,00	+ 0,30
70	30	0,68	- 0,50	+ 0,18
60	40	1,07	3,87	+ 0,20
50	50	1,44	1,43	+ 0,01
40	60	1,82	1,67	+ 0,15
30	70	2,20	2,03	+ 0,17
20	80	2,58	2,47	+ 0,11
10	90	2,96	3,04	- 0,08

V.

Parti di		K · 10 ⁷	K · 10 ⁷	Δ
CS ₂	C ₆ H ₆	calcolato	osservato	
90	10	+ 3,38	+ 3,33	+ 0,05
80	20	3,06	3,00	+ 0,06
70	30	2,73	2,66	+ 0,07
60	40	2,41	2,34	+ 0,07
50	50	2,12	2,15	— 0,03
40	60	1,76	1,67	+ 0,09
30	70	1,44	1,39	+ 0,05
20	80	1,11	1,05	+ 0,06
10	90	0,79	0,70	+ 0,09

Di tutti i miscugli studiati, quello che più segue da vicino la legge lineare è il miscuglio tra solfuro e benzolo, ed infatti la curva corrispondente è quasi una retta, come ha trovato anche lo Schmidt. Invece per i primi due miscugli c'è molta divergenza fra i valori calcolati e quelli osservati, specialmente in vicinanza della birifrangenza nulla e negli altri due le differenze Δ non sono molti forti.

Ora se teniamo conto di tutti gli errori inevitabili nel calcolo della costante di Kerr: errori dovuti specialmente alla variazione di elasticità della molla del compensatore a vetro, variazione che influisce sulla determinazione delle birifrangenze; errori causati dal cambiamento della temperatura ambiente; ed infine di tutti gli altri errori di osservazione, possiamo renderci ragione delle differenze ottenute, se però queste differenze non sono molto forti. Nei pochi casi di forti divergenze dalla formula, non si possono certamente invocare a difesa gli errori di osservazione, ma se consideriamo che in generale la legge e l'esperienza vanno fra di loro d'accordo con approssimazione soddisfacente, possiamo concludere che la costante di Kerr nei miscugli liquidi studiati e specialmente negli ultimi tre, può ritenersi legata da una relazione lineare ai volumi ed alle costanti dei componenti.

Fisico-chimica. — *Sulla diffusione degli elettroliti nei colloidi.*
Nota di G. GALEOTTI, presentata dal Corrispondente A. LUSTIG.

Secondo la teoria di Nernst e Planck la F. E. M. di una pila di concentrazione, costituita da due elettrodi reversibili di seconda specie, immersi l'uno in una soluzione di concentrazione c_0 , l'altro in una soluzione di concentrazione c_1 , è, per il caso di un elettrolito binario, data dalla formola

$$(1) \quad E = \frac{RT}{F} \frac{2u}{u+v} \ln \frac{c_0}{c_1}$$

in cui R è la costante dei gas da esprimersi in unità elettriche ($R=8,312$), F l'equivalente elettrochimico ($F=96540$), T la temperatura assoluta (per 18° centigradi $T=291$) e u e v sono le velocità di migrazione del catione e dell'anione.

Ora, sostituendo alle quantità c_0, c_1 certe funzioni del tempo, quali son date dalla integrazione della equazione differenziale della diffusione

$$(2) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = k^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

si ottiene pure E in funzione del tempo, e dal confronto di questi valori di E con quelli che si possono ottenere sperimentalmente, misurando a varie riprese la F. E. M. di una adatta pila di concentrazione, si può verificare se e per quali casi valga il principio contenuto nella equazione sovra scritta.

Nella (2) si suppone che la diffusione avvenga parallelamente all'asse delle x . La concentrazione c è una funzione del tempo t e di x . La costante k^2 è il coefficiente di diffusione ⁽¹⁾ dipendente dalla motilità degli ioni sotto l'influenza della pressione osmotica e delle forze elettrostatiche che agiscono fra di essi.

Fermiamoci a considerare il caso di un cilindro di diffusione di sezione qualsiasi e limitato dalle due superficie (superficie degli elettrodi)

$$x=0 \quad , \quad x=1$$

ed inoltre sia

$$\frac{\partial c}{\partial x_{x=0}} = \frac{\partial c}{\partial x_{x=1}} = 0$$

il che realmente si verifica nelle condizioni sperimentali del caso da me

⁽¹⁾ Cfr. Nernst, *Theoretische Chemie*, 2^a edizione, 1898, pp. 358 e 359.

considerato poichè, come si vedrà in seguito, la concentrazione inizialmente è massima e per un certo tratto costante in vicinanza di $x = 0$ e minima e per un certo tratto pure costante in vicinanza di $x = 1$: nel decorso del tempo poi le condizioni di massimo e di minimo, in corrispondenza di questi due punti, si mantengono per ragione della continuità del fenomeno.

Una soluzione particolare della (2) la quale soddisfaccia alla condizione

$$x = 0 \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

è

$$c = e^{-\alpha^2 k^2 t} \cdot \cos \alpha x$$

dove α è una grandezza positiva qualsiasi.

Dalla seconda condizione

$$x = 1 \quad \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

si ottiene

$$\alpha \operatorname{sen} \alpha = 0$$

di cui le radici sono:

$$0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots, n\pi.$$

Alle condizioni sovraesposte si soddisfa quindi con l'integrale

$$c = \sum_0^{\infty} A_n e^{-n^2 \pi^2 k^2 t} \cos n\pi x$$

ovvero

$$(3) \quad c = A_0 + \sum_1^{\infty} A_n e^{-n^2 \pi^2 k^2 t} \cos n\pi x \quad (1).$$

La determinazione dei coefficienti A_0, A_1, \dots, A_n può facilmente eseguirsi per mezzo delle formole di Fourier. A tal fine facciamo la trasformazione

$$y = \pi x$$

e vediamo come si comporta la funzione $c(y)$ nell'istante iniziale, quando per $t = 0$ la (3) diviene

$$c(y) = A_0 + \sum_1^{\infty} A_n \cos ny.$$

Come si vedrà in seguito, le condizioni dell'esperimento son tali che all'inizio abbiamo

$$\left. \begin{array}{l} \text{tra } x = 0 \text{ e } x = \frac{1}{2} \\ \text{ovvero tra } y = 0 \text{ e } y = \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} c = c_0 \text{ (costante)}$$

(1) Cfr. Kirchhoff, *Theorie der Wärme*, Leipzig, Teubner, 1894, pp. 30 e 31.

e

$$\left. \begin{array}{l} \text{tra } x = \frac{1}{2} \quad \text{e } x = 1 \\ \text{ovvero tra } y = \frac{\pi}{2} \quad \text{e } y = \pi \end{array} \right\} c = c_1 \text{ (costante).}$$

Le formule di Fourier ci danno ora le A_0, A_n per mezzo della funzione $c(y)$ conosciuta in tutto l'intervallo $(0, \pi)$. Si ha:

$$A_0 = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} c(y) dy$$

$$A_n = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} c(y) \cos ny \cdot dy$$

e quindi

$$A_0 = \frac{c_0}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} dy + \frac{c_1}{\pi} \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} dy = \frac{c_0 + c_1}{2}$$

$$A_n = \frac{2}{\pi} \left[c_0 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos ny \cdot dy + c_1 \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \cos ny \cdot dy \right]$$

$$A_n = \frac{2}{n\pi} (c_0 - c_1) \sin \frac{n\pi}{2}$$

e cioè

$$A_{2n} = 0 \quad A_{2n+1} = (-1)^n \frac{2}{(2n+1)\pi} (c_0 - c_1).$$

Quindi, per la sostituzione di questi valori dei coefficienti nella (3), risulta come integrale generale

$$c = \frac{c_0 + c_1}{2} + \sum_1^{\infty} (-1)^n \frac{2}{(2n+1)\pi} (c_0 - c_1) \cdot \cos(2n+1)y \cdot e^{-(2n+1)^2 \pi^2 k^2 t},$$

sulla cui convergenza non può sorgere alcun dubbio.

Chiamando ora C_0 il valore di questa funzione di t in corrispondenza di $x=0$, cioè di $y=0$, abbiamo

$$(4) \quad C_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} + \frac{2}{\pi} (c_0 - c_1) e^{-k^2 \pi^2 t} - \frac{2}{3\pi} (c_0 - c_1) e^{-9k^2 \pi^2 t} + \dots$$

e analogamente per C_1 in corrispondenza di $x=1$, cioè di $y=\pi$

$$(5) \quad C_1 = \frac{c_0 + c_1}{2} - \frac{2}{\pi} (c_0 - c_1) e^{-k^2 \pi^2 t} + \frac{2}{3\pi} (c_0 - c_1) e^{-9k^2 \pi^2 t} - \dots$$

Quindi la (1) diventa

$$(6) \quad E = \frac{RT}{F} \frac{2u}{u+v} \ln \frac{a_0 + a_1 e^{-k^2 \pi^2 t} - a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t} + \dots}{a_0 - a_1 e^{-k^2 \pi^2 t} + a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t} - \dots}$$

dove per brevità di scrittura si è posto

$$a_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} \quad a_1 = \frac{2}{\pi} (c_0 - c_1) \quad a_2 = \frac{2}{3\pi} (c_0 - c_1) \dots$$

Vediamo ora, come verifica, che cosa divengono le due serie (4) e (5) per $t=0$. Si vede subito che è

$$C_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} + (c_0 - c_1) \frac{2}{\pi} \left(1 - \frac{1}{3} + \frac{1}{5} - \frac{1}{7} \dots \right)$$

e, tenendo conto che la espressione tra parentesi è lo sviluppo di $\arctg x$ per $x=1$, cioè $\frac{\pi}{4}$,

$$C_0 = \frac{c_0 + c_1}{2} + \frac{c_0 - c_1}{2} = c_0$$

e analogamente si ha

$$C_1 = \frac{c_0 + c_1}{2} - \frac{(c_0 - c_1)}{2} = c_1.$$

La (6) diventa quindi:

$$E_{t=0} = \frac{RT}{F} \frac{2u}{u+v} \ln \frac{c_0}{c_1}$$

cioè, come invero doveva essere, prima che si inizi la diffusione, la E risulta semplicemente una funzione delle concentrazioni agli elettrodi.

Per $t=\infty$ le due serie (4) e (5) si riducono al 1° termine e quindi la E tende logicamente a 0.

La costante k^2 può risultare da una qualsiasi misurazione per mezzo della equazione trascendente (6). Per determinarla mi son servito con buon risultato di un metodo grafico abbastanza semplice.

Fissati due valori corrispondenti di E e di t , E_0 e t_0 , la equazione (6) viene spezzata nei suoi due membri

$$\frac{E_0 F}{RT} \frac{2u}{u+v} + \ln (a_0 - a_1 e^{-\pi^2 k^2 t_0} + a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t_0} - \dots) = \xi = f_1(k^2)$$

e

$$\ln (a_0 + a_1 e^{-\pi^2 k^2 t_0} - a_2 e^{-9\pi^2 k^2 t_0} + \dots) = \eta = f_2(k^2).$$

Disegnando le due curve

$$\xi = f_1(k^2) \quad \text{e} \quad \eta = f_2(k^2)$$

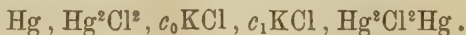
si ottiene, corrispondentemente al punto del loro incontro, il valore di k^2 che soddisfa la (6).

Il processo si può ripetere per altre coppie di valori di E e di t , e quindi si può determinare la k^2 con un'approssimazione sufficiente e tale che la curva, che mediante essa si ottiene dalla (6), risulti identica alle curve sperimentali.

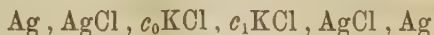
Ho applicato le formule sovraesposte per verificare se la diffusione degli elettroliti nei colloidi avvenga proprio secondo il principio contenuto nell'equazione differenziale (2), come in realtà è stato affermato in seguito alle classiche ricerche di Graham e di Voigtländer e d'altri (¹). Ma il metodo da me impiegato è considerevolmente più esatto di quelli che per consimili esperienze furono posti in uso finora.

Come colloide ho scelto la gelatina purificata con una lunga dialisi, finchè non si avevano più che scarsissime ceneri, *esenti affatto da cloruri*. Come elettroliti ho usato dapprima sali di Zn, di Cu e di Ag, ma i risultati ottenuti con questi sali non sono tanto precisi quanto quelli che ora esporrò, poichè il grado di dissociazione di questi composti è influenzato dalla presenza della gelatina e quindi non si può direttamente calcolare la concentrazione effettiva degli ioni metallici all'inizio della esperienza. Neppure la determinazione della conducibilità delle miscele già fatte è in questo riguardo bastevole. Tuttavia anche da queste esperienze mi risultarono curve somiglianti a quelle che più tardi ho ottenuto col KCl.

Come è noto, l'insieme di due dei cosiddetti elettrodi a calomelano, con differente concentrazione dell'elettrolito, costituisce una pila di concentrazione *di seconda specie* del tipo



Analoga a questa è una pila di concentrazione così costituita:



che deve avere la stessa F. E. M. della precedente.

Praticamente le pile furono da me così costruite:

Per la prima ho impiegato quattro anelli di vetro con un diametro di circa 18 mm. e dell'altezza di 5 mm. esatti.

(¹) Graham, Liebig's Annalen, vol. 77, pp. 56 e 129 (1851); vol. 80, pag. 197 (1851); Berthollet, *Essai de statique chimique*, Paris 1803; Fick, Poggendorf's Annalen, vol. 94, pag. 59 (1855); Weber, Wiedemann's Annalen, vol. 7 (1879); Stefan, Wien. Akad. Berichte, vol. 79 (1879); Wetham, Zeitschr. f. physik. Chemie, vol. 11, pag. 220 (1893).

Uno di questi veniva attaccato con un po' di cera di Spagna ad una lastra di vetro, lasciando passare un filo di platino tra l'anello e la lastra. Poi versavo dentro l'anello del mercurio ben purificato, finchè la superficie del mercurio era a livello del bordo dell'anello, spolveravo il mercurio con un po' di calomelano e sovrapponevo al primo anello, un altro, previamente riempito di gelatina contenente KCl in concentrazione normale. Quindi sovrapponevo un secondo anello al terzo, pure riempito di gelatina contenente KCl in concentrazione $\frac{n}{100}$, spolveravo la superficie libera della gelatina con calomelano, ponevo il quarto anello vuoto sopra il terzo, e lo riempivo con mercurio metallico. Un altro filo di platino immerso nel mercurio mi serviva per condurre la corrente all'apparecchio di misurazione.

Le pile a AgCl erano costruite più semplicemente. Sovra ciascuna di due piccole lastre di argento puro (argento di coppella) fissavo, mediante cera di Spagna, uno degli anelli di vetro sopra accennati, poi riempivo le vaschette così formate con HCl allungato, collegavo le lastre d'argento con il polo positivo di una batteria e immergevo nel liquido un elettrodo di platino congiunto col polo negativo. Così l'argento si ricopriva di uno strato uniforme di AgCl. Dopo accurato lavaggio una di queste vaschette era riempita con gelatina contenente KCl in concentrazione normale; l'altra con gelatina contenente KCl in concentrazione $\frac{n}{100}$. Appena avvenuta la consolidazione del colloide rovesciavo una vaschetta sull'altra, facendo combaciare perfettamente le due superfici di gelatina. Con tali pile così costruite realizzavo dunque le condizioni ricordate a pagg. 112 e 113 di aver cioè i due elettrodi in forma di larghe superficie piane, disposte parallelamente, alla distanza di 1 cm. tra loro, e di aver questo spazio riempito per metà di gelatina contenente KCl $\frac{n}{1}$ e per metà pure di gelatina contenente KCl $\frac{n}{100}$.

Le misurazioni delle F. E. M. furono fatte secondo il metodo Poggendorf-Ostwald col ponte di Wheatstone, l'elettrometro capillare e una pila campione Weston.

Con questi apparecchi potevo determinare il doppio decimillesimo di Volt.

La curva teorica è stata calcolata secondo la formula (6), considerando per ambedue le serie un numero di termini tale, che la trascuranza di tutti i termini successivi importasse nel computo delle F. E. M. un errore minore di $\pm 0,0005$ Volt. Per raggiungere tal fine basta, tra $t = 15$ $t = 70$, considerare tre termini, per $t > 80$ bastano due soli termini. Invece per $t < 15$ è necessario considerare un numero assai maggiore di termini.

I valori delle concentrazioni iniziali dei Cl-ioni nelle soluzioni $\frac{n}{1}$ e $\frac{n}{100}$ da me impiegate sono ricavati dalle tabelle della conducibilità di Kohlrausch (1) e sono:

$$c_0 = 0,74850 \qquad c_1 = 0,00934$$

Con queste pile di concentrazione ho fatto numerose esperienze che mi hanno dati risultati ben uniformi. Reputando inutile riportarle tutte, mi limito a riassumerne due nella seguente tabella:

		Esp. I Pila di Concentrazione Ag, Ag, Cl, n/1 KCl, n/100 KCl, AgCl, Ag Gelatina 6‰. Temp. 18°.		Esp. II Pila di Concentrazione Hg, Hg ² Cl ₂ , n/1 KCl, n/100 KCl, Hg ² Cl ₂ , Hg Gelatina 6‰. Temp. 18°.	
Tempo in minuti	F. E. M. calcolata con $k^2 = 0,001435$	F. E. M. trovata	Determinazioni di k^2	F. E. M. trovata	Determinazioni di k^2
0	0,1095	0,1093		0,1066	
5	—	0,1050		0,1012	
10	0,1037	0,1031		0,0945	
15	0,0887	0,0891		0,0843	
20	0,0745	0,0753	0,001410	0,0738	0,001450
30	0,0552	0,0564		0,0529	
40	0,0435	0,0435	0,001435	0,0434	0,001440
50	0,0355	0,0359		0,0368	
60	0,0295	0,0308		0,0310	
70	0,0248	0,0276		0,0269	
80	0,0211	0,0212		0,0225	
90	0,0181	0,0184		0,0192	
100	0,0155	0,0151	0,001460	0,0167	
120	0,0115	0,0117		0,0127	
140	0,0086	0,0098		0,0100	
160	0,0064	0,0067		—	

Il valore di k^2 (coefficiente di diffusione), concordante in ambedue le esperienze, risulta in media

$$k^2 = 0,001435$$

(1) È noto che il grado di dissociazione dei sali dei metalli alcalini non è influenzato dalla presenza della gelatina.

ovvero

$$k^2 = 0,0000239 \frac{cm}{sec}.$$

La concordanza tra i valori calcolati (2^a colonna) e i valori trovati (3^a e 5^a colonna) è come si vede buonissima e quindi si può concludere:

1° che nella diffusione degli elettroliti nei colloidi è verificata l'equazione differenziale (2);

2° che il metodo sovra esposto può servire a determinare con precisione il coefficiente di diffusione di un elettrolito.

Chimica fisica. — *Sulle relazioni fra le proprietà dei vari corpi come solventi crioscopici e le loro costanti di cristallizzazione* (1). Nota I di G. BRUNI (2) e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Allo scopo di studiare le relazioni che esistono fra l'attitudine dei corpi a servire come solventi crioscopici e la loro velocità di cristallizzazione, abbiamo eseguito una serie di esperienze che esponiamo in questa prima Nota riservandoci di svolgere in una successiva le opportune considerazioni e conclusioni.

La velocità di cristallizzazione era già stata oggetto di osservazioni da parte di Gernez (3), di Moore (4) e di Tumlriz (5), però le nostre conoscenze in questo campo sono dovute quasi esclusivamente ai numerosi ed originali lavori eseguiti pochi anni or sono da G. Tammann e dai suoi scolari (6).

Quando si raffreddi un liquido al disotto del suo punto di congelamento in un tubetto di piccolo diametro ed a pareti sottili, immerso in un bagno tenuto a temperatura costante e si provochi artificialmente la cristallizzazione in un punto, si osserva che questa si propaga nel tubo con una velocità che in condizioni uguali è costante e caratteristica per ogni data so-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Debbo dichiarare che la collaborazione del dott. Padoa nelle ricerche esposte in questa pubblicazione ed in altre che seguiranno non si è limitata alla esecuzione materiale, ma si è estesa altresì alla loro condotta ed alla trattazione teorica dell'argomento.
G. BRUNI.

(3) Compt. rend. 95, 1278 (1882).

(4) Zeitschr. physik. Chemie, XII, 545 (1893).

(5) Wien. Sitz. Ber. 103, II a, 268 (1894).

(6) Zeitschr. physik. Chemie, XXIII, 326; XXIV, 152 (1897); XXV, 441; XXVI, 307; XXVII, 585 (1898); XXVIII 96; XXIX, 51, 66 (1899).

stanza. Questa *velocità di cristallizzazione* (che Tammann esprime col numero di millimetri percorsi in un minuto primo ed indica con K. G.) varia col sopraraffreddamento e cioè cresce dapprima con esso per tendere ad un massimo, raggiunto il quale resta costante per un certo intervallo di temperatura e dopo il quale in generale diminuisce per tendere allo zero. Come osserva Tammann questa proprietà è una di quelle che presentano le maggiori differenze da sostanza a sostanza: infatti dal fosforo che percorre 60 metri al minuto si passa a certi corpi organici la cui velocità di cristallizzazione si misura a frazioni di millimetro. Facciamo qui notare che la presenza di sostanze sciolte nel liquido di fusione ne diminuisce a parità di condizioni la velocità di cristallizzazione, e precisamente in modo che quantità equimolecolari provocano uguali diminuzioni come ebbe ad osservare Pickardt in un lavoro eseguito sotto la direzione di Ostwald (¹).

Oltre alla velocità di cristallizzazione, ogni corpo possiede un'altra costante caratteristica, affatto indipendente dalla prima e cioè il *numero dei germi* o centri spontanei di cristallizzazione che per un dato sopraraffreddamento si producono in una certa massa di sostanza fusa. Anche su questo numero che Tammann indica con K. Z. egli eseguì numerose misure. Come si disse questa costante è affatto indipendente dalla K. G., talchè vi sono corpi velocissimi e con piccolissimo K. Z. e viceversa.

Il metodo seguito in queste determinazioni è sostanzialmente lo stesso indicato da Tammann (²); si riempivano cioè dei tubetti di vetro del diametro interno di mm. 45 circa e dello spessore di 0,5 mm. graduati in centimetri. Il tempo impiegato dalla superficie di separazione delle due fasi a percorrere una certa lunghezza veniva misurato mediante un cronometro. Per renderci conto della tecnica del metodo e per vedere come le nostre misure concordassero con quelle di Tamman, sperimentammo dapprima su una delle sostanze da lui studiate e cioè sull'apiolo; come si vede dalle cifre riportate, le nostre misure concordano colle sue entro i limiti inevitabili in questo genere di esperienze degli errori d'osservazione:

Apiolo p. fus. 30°,0 (forma stabile).

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
24,5 ^o	5,7 ^o	2,4	nessun germe
13,9	16,1	6,7	"
7,4	22,6	7,7	"
0,0	30,0	6,8	"

(¹) Zeitschr. f. physik. Chemie, XLII, 17.

(²) Ibidem, XXIV, 152.

Ecco ora i numeri trovati da Tammann ⁽¹⁾:

20,0	10,0	5,4	—
15,0	15,0	6,7	—
10,0	20,0	7,1	—
5,0	25,0	7,1	—
0,0	30,0	7,1	—

Ed ora riportiamo i dati relativi alle altre sostanze per le quali ci siamo più che altro preoccupati di riconoscere le costanti di cristallizzazione a temperature poco inferiori al punto di congelamento, e questo per ragioni che verranno esposte in seguito.

Per quelle sostanze per le quali venne raccolto un numero sufficiente di misure attendibili, esprimiamo graficamente i risultati facendo uso di diagrammi in cui si portano sull'asse delle ascisse i sopraraffreddamenti o le temperature, e su quello delle ordinate le velocità.

1. α .Naftilammina p. fus. 50° (fig. 1).

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
39°	11°	14,0	nessun germe
30	20	41,5	"
20	30	61,3	"
14	36	62,7	"
10	40	—	troppi germi

2. Benzilidenanilina p. fus. 56° (fig. 1).

45°	11°	3,5	nessun germe
35	21	26,0	"
25	31	34,1	"
17,6	38,4	38,7	alcuni germi
10	46	—	troppi germi

3. Anetolo p. fus. 20° (fig. 1).

11°	9°	6,0	nessun germe
6,2	13,8	45,0	"
4	16	90,9	"
0,0	20	180,0	pochi germi
— 2	22	180 circa	numerosi germi

4. Isoapiolo p. fus. 56°.

48°	8°	1,3 circa	molti germi
-----	----	-----------	-------------

(1) Ibidem, XXIX, 70.

5. Dibenzile p. fus. 53°.

46°,2	6°,8	116	circa	qualche germe
35	18	—		troppi germi

6. Trifenilmetano p. fus. 92° (fig. 1).

Questo corpo è dimorfo monotropo ⁽¹⁾ e la forma stabile mostra il punto di fusione sopra indicato; ad essa si riferiscono le misure seguenti:

85°	7°	15,0	nessun germe
81	11	17,6	"
70	22	20,0	"
61,6	30,4	20,0	parecchi germi,
50,6	41,4	16,2	molti germi
10	82	assai piccola	troppi germi
— 7	99	0,0	—

Abbiamo verificato che queste velocità non variano per replicate fusioni del corpo.

Raffreddando rapidamente il liquido a — 7° i germi della modificazione stabile formatisi durante il raffreddamento non si propagano affatto; la velocità di cristallizzazione è quindi, come fu indicato nella tabella, diventata nulla. Raffreddando ulteriormente il corpo si presenta come una massa vetrosa, amorfa, sempre più dura. Lasciando invece innalzare la temperatura fino a — 4° si formano germi di una modificazione labile i quali a contatto con quelli stabili preesistenti si trasformano lentamente, ciò che succede assai più rapidamente a 0°.

7. Acido stearico p. fus. 64°.

K. G. è piccolissima, non misurabile a causa dell'enorme numero di germi; K. Z. è grandissimo a tutte le temperature ed anche 3 o 4 gradi al disotto del punto di fusione.

8. α .Nitronaftalina p. fus. 58°,5 (fig. 1).

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
46°	12°,5	3,2	nessun germe
36	22,5	11,2	"

Raffreddando il corpo fuso a temperature inferiori si formano numerosi germi di una forma labile dotata di grande velocità, la quale fonde a

(1) Zeitschr. f. Kryst. V, 478; IX, 546.

circa 52° e si trasforma assai rapidamente nella stabile soprattutto a bassa temperatura; così a -15° si ottiene la forma stabile dotata di grandissima K. G. e che immediatamente si trasforma nella stabile. Questo corpo è quindi

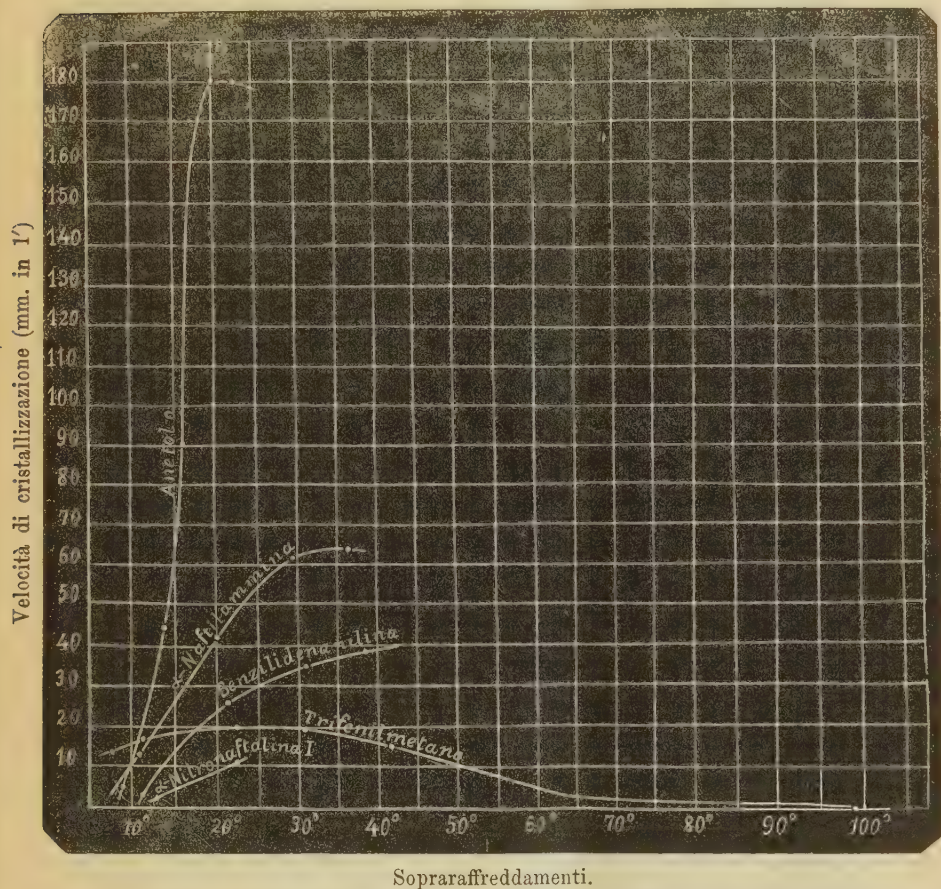


FIG. 1.

dimorfo monotropo ciò che non era stato finora osservato. Della forma labile abbiamo potuto eseguire una determinazione approssimativa:

31° 21° 103 circa

9. Bromocanfora p. fus. 76°

62°,5 13°,5 981,8 nessun germe

A temperature inferiori si hanno troppi germi. K. G. non sembra aumentare notevolmente.

10. Clorocanfora p. fus. 92°-93°.

Il comportamento di questo corpo è assai singolare e finora, crediamo, unico. Raffreddando il liquido di fusione a 86° si forma istantaneamente una massa di apparenza gelatinosa; a più bassa temperatura (p. e. a 50°) si formano nella massa amorfa molti germi cristallini e la trasformazione ha luogo assai rapidamente. Si può seguire abbastanza bene la velocità colla quale la cristallizzazione procede attraverso la massa amorfa, quando si operi fra 60° e 70°, poichè a più bassa temperatura i germi formantisi sono troppo numerosi ed a temperatura superiore i cristalli si trasformano di nuovo nella gelatina. Abbiamo tentato di eseguire a 63° alcune misure della velocità di trasformazione, ma i dati ottenuti per K. G. non sono concordanti ed oscillano fra 60 e 90. Per vedere almeno approssimativamente quale fosse il punto di trasformazione, abbiamo voluto determinare a che temperatura il valore di K. G. diventasse nullo; ecco i risultati ottenuti:

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni
67°	—	8,3	nessun germe
68	—	appena percettibile	"
70	—	nulla	La superficie di separazione è stazionaria.
72	—	—	I cristalli si trasf. lentissimam. in gelatina.

Il punto di trasformazione si scosta quindi assai poco da 70°.

11. 1. 2. 4-Clorodinitrobenzolo (fig. 2).

Questo corpo è dimorfo ⁽¹⁾; le due forme fondono rispettivamente a 50° e a 43°. Raffreddando in condizioni differenti è abbastanza facile ottenere l'una o l'altra delle due modificazioni ed anche il misurare per entrambe la velocità di cristallizzazione.

Modificazione I. p. fus. 50°.

35°	15°	1,75	qualche germe
18	32	3,7	parecchi germi
12	38	3,3 circa	molti germi
7	43	2,0	" "

(¹) Zeitschr. f. Kryst. I, 590.

Modificazione II. p. fus. 43°.

32,5°	10,5°	1,12	nessun germe
24,2	18,8	10,8	"
19,2	23,8	28,0	qualche germe
18	25	32,0	"
13,6	29,4	40,7	"
— 2	45	60	"

In questo caso sembra che si tratti di enantiotropia poichè sotto 0° si formano molti germi della modificazione I e pochi della modificazione II, ma questi ultimi si propagano rapidamente a spese degli altri. A questa temperatura sembra quindi che la forma II sia diventata stabile.

12. 1. 3. 4-Clorodinitrobenzolo.

Di questo corpo erano già note tre forme cristalline: I p. fus. 38°,8; II p. fus. 37°,1; III p. fus. 36°,3⁽¹⁾; di esse noi non ebbero ad osservare che la prima che è naturalmente la più stabile; inoltre ne trovammo una quarta con punto di fusione 28°.

Modificazione I, p. fus. 38°,8.

Temper. del bagno	Sopraraffreddamento	K. G. (mm. in 1')	Osservazioni.
22,5°	16,3°	0,066	nessun germe
12	26,8	0,49	qualche germe

Raffreddando a 0° si formano molti germi della

Modificazione IV, p. fus. 28°.

0°	28°	3,0	molti germi
12	16	1,3	nessun germe

Da quanto espone Laubenheimer anche le modificazioni II e III da noi non osservate debbono cristallizzare con estrema lentezza.

13. m.Bromonitrobenzolo p. fus. 54°.

42,6°	11,4°	8,1	nessun germe
37	17	un po' maggiore	"

A 37° si osserva la formazione di numerosi germi di una nuova modificazione dotata di grande velocità di cristallizzazione e così pure a temperature più basse.

22°	—	675 circa	molti germi
-----	---	-----------	-------------

⁽¹⁾ Laubenheimer Berichte IX, 760; Bodewig, Zeitschr. f. Kryst. III, 384.

Sembra che questa nuova modificazione fonda circa alla stessa temperatura dell'altra; non abbiamo però potuto escludere che la fusione non sia preceduta da una trasformazione in quest'ultima.

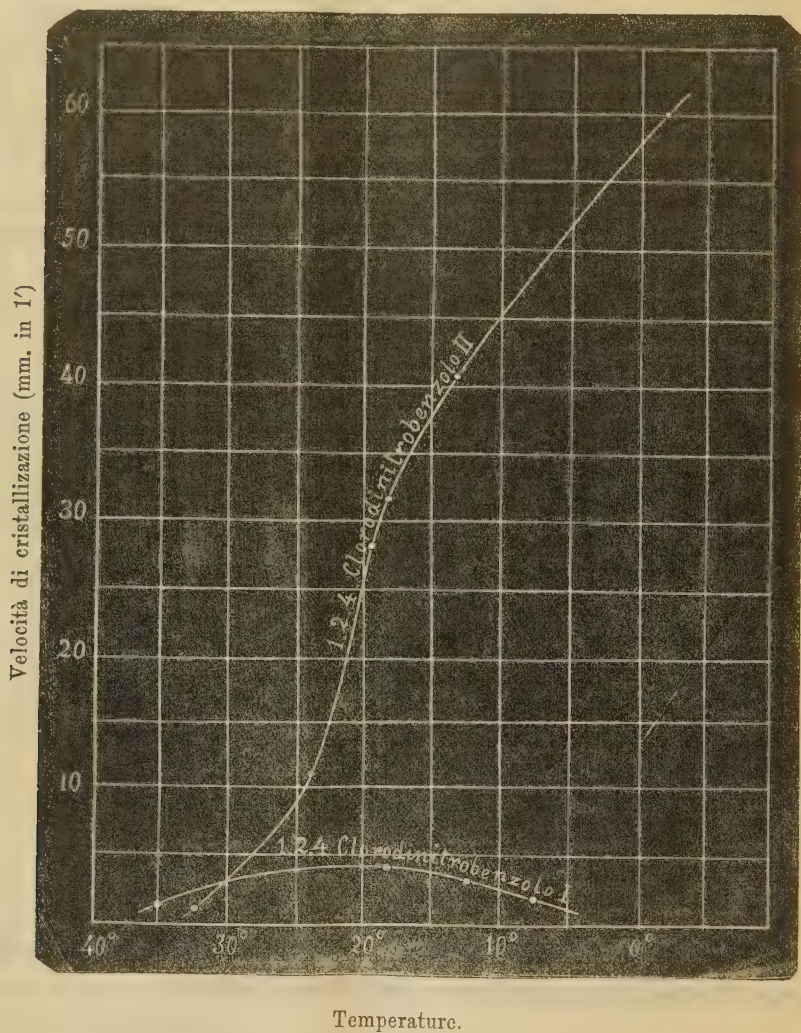


FIG. 2.

14. m.Cloronitrobenzolo.

Anche il comportamento di questa sostanza è dei più interessanti. Essa è dimorfa monotropa ⁽¹⁾ e le due modificazioni fondono rispettivamente a 44° ed a 23°.

(¹) Zeitschr. f. Kryst. I, 127.

Raffreddando a temperature di poco inferiori al punto di fusione si ha la forma stabile che ha già una notevole velocità. Raffreddando invece rapidamente al disotto di 20° si formano numerosi cristallini aghiformi della forma labile (p. fus. 23°) i quali si propagano assai lentamente; questa forma labile è quindi un bell'esempio di un corpo a grande K. Z. e piccolissima K. G. Introducendo ora una traccia della forma stabile quest'ultima si propaga assai rapidamente (circa 1 cm. per 1" a 18°) distruggendo l'altra modificazione.

Abbiamo osservato in questa sostanza il fenomeno assai notevole che la sua velocità di cristallizzazione va cambiando quando essa venga assoggettata a ripetute successive fusioni e cristallizzazioni. Un fatto analogo era stato trovato da Friedländer e Tammann a proposito dell'anidride benzoica ⁽¹⁾; mentre però la K. G. di quest'ultimo corpo va aumentando fino ad un massimo col ripetersi delle fusioni, il m.cloronitrobenzolo va invece diventando più lento. Si potrebbe obiettare che un tale fenomeno dipenda da una successiva parziale decomposizione; ciò è però reso del tutto inverosimile dal fatto che il corpo veniva fuso in un bagno d'acqua a pochi gradi al disopra del punto di fusione della forma stabile; inoltre il punto di fusione stesso non viene alterato, almeno entro i limiti delle comuni determinazioni, mentre le variazioni della K. G. osservate richiederebbero le presenza di impurità in proporzioni assai notevoli. Infine se questa sostanza dopo esser stata assoggettata al trattamento ora detto venga lasciata in riposo per un tempo abbastanza lungo, si osserva una ripresa parziale della velocità di cristallizzazione.

Ecco ora i risultati numerici delle esperienze che furono eseguite a 30° (Sopraffreddamento 13° ; nessun germe).

	Cammino percorso	Tempo impiegato	K. G.
<i>Esp. I.</i> appena fuso	330 mm.	67"	295 mm. in 1'
dopo 1 fusione	"	83	240 "
" 2 fusioni	"	98	202 "
<i>Esp. II.</i> appena fuso	320 mm.	84"	229 "
dopo 1 fusione	"	98	196 "
" 2 fusioni	"	106	181 "
" 6 "	"	105	183 "

A questo punto la velocità aveva quindi raggiunto un valore di minimo sensibilmente costante; il corpo solidificato fu ora lasciato in riposo e si osservò:

dopo 24 ore	320 mm.	100"	192 mm. in 1'
-------------	---------	------	---------------

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie XXIV, 154.

La velocità è quindi di nuovo aumentata.

Si vede che il valore di K . G . non resta costante nemmeno da una serie di esperienze all'altra; su esso avranno probabilmente influenza altre cause difficilmente determinabili.

Chimica. — *Composti di argento e di mercurio di alcune ossime e trasformazione delle ossime stereoisomere* ⁽¹⁾. Nota di L. FRANCESCONI ed E. PIAZZA, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Le ossime, come è noto, hanno la proprietà di comportarsi come basi e come acidi; cioè hanno l'idrogeno ossimico sostituibile dai metalli alcalini e pesanti, e possono anche dare sali con gli acidi. Trattando la maggior parte delle ossime in soluzione eterea con alcoolato sodico si ottengono le sodio-ossime; trattandole invece in soluzione eterea con acido cloridrico gassoso se ne ottengono i cloridrati.

Noi abbiamo ottenuto da alcune ossime, composti con nitrato d'argento e con nitrato mercurioso, della costituzione dei quali crediamo doverci occupare avendo osservato alcuni fatti interessanti. È opportuno però, prima di fare delle considerazioni sulla loro formola di struttura, che si espongano i risultati sperimentali.

Azione del nitrato d'argento sulla soluzione nitrica della canforossima.

Se si scioglie la canforossima in acido nitrico diluito al 10 % circa e al liquido liberato dalle piccole quantità di ossima indisciolta si aggiunge una soluzione concentrata di nitrato d'argento, si ottiene un precipitato voluminoso, bianco, costituito da aghetti finissimi e che raccolto e bruciato su lamina di platino deflagra repentinamente e lascia residuo d'argento. Il punto di fusione di questa sostanza lavata semplicemente sul filtro con acido nitrico diluito, va da 145° a 150°. Fonde dapprima, e pochi gradi al di sopra si decompone annerendo. Si può però ottenere questa sostanza ben cristallizzata facendo una soluzione più diluita di canforossima nell'acido nitrico e ad essa aggiungendo nitrato d'argento; allora dopo qualche tempo di riposo si separano dei bei cristalli lucenti, molto ben definiti e più grandi di quelli che si hanno operando con soluzioni più concentrate, nelle quali il precipitato si ha quasi istantaneamente.

Oppure il prodotto ottenuto si può cristallizzare dal benzolo, che è il suo miglior solvente, e dal quale si separa per lento svaporamento in cri-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

stalli lucenti. Questo composto d'argento è solubile anche nell'alcool, nell'etere e poco nella ligroina, mediante la quale si può precipitare cristallizzato dalle soluzioni benzoliche. Puro fonde a 157° - 158° in un liquido limpido. Un fatto notevole è il seguente: che mentre la sostanza cristallizzata sia dall'alcool che dall'etere e anche quella che si ottiene immediatamente nella reazione, annerisce alla luce con una notevole rapidità, quella cristallizzata dal benzolo invece non si altera.

Analisi:

Gr. 0,3382 di sostanza dettero gr. 0,5895 di CO^2 e gr. 0,2142 di H^2O
 " 0,3413 " " cm. 25 " N t = 14° H = 764,6
 Gr. 0,2710 di sostanza dettero gr. 0,0574 di argento.

	Calcolato per $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{N}^3\text{O}^5 \text{ Ag}$.	Trovato
C %	47,62	47,50
H	6,74	7,03
N	8,3	8,6
Ag	21,42	21,19

L'analisi elementare corrisponde dunque alla formola grezza $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{N}^3\text{O}^5 \text{ Ag}$ che risulterebbe da due molecole di canforossima e una molecola di nitrato d'argento ⁽¹⁾.

Per la determinazione del peso molecolare di questo composto argenteo si è applicato il metodo crioscopico di Raoult adoperando come solvente il benzolo.

Come si vede dalla seguente tabella, il peso molecolare aumenta con l'aumentare della concentrazione della soluzione.

Peso benzolo	Concentrazione % della soluzione	Abbass.	Peso mol. trov.
1° gr. 15,39	1,330	0,110	606
2 " 15,39	2,163	0,160	676
3 " 15,39	2,870	0,210	681
4 " 14,36	2,972	0,202	735
5 " 14,36	5,153	0,332	776
Peso molecolare calcolato per la formola $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{N}^3\text{O}^5 \text{ Ag}$			504

Questo composto è poco solubile nell'acqua fredda e non vi si altera notevolmente; ma se si riscalda all'ebollizione, si scioglie completamente ed

⁽¹⁾ La sostanza adoperata per le analisi era stata cristallizzata dal benzolo, tenuta per lungo tempo nel vuoto sopra acido solforico e all'oscuro.

La determinazione di argento riesce solo bruciando la sostanza con molta precauzione essendo essa esplosiva, e nelle determinazioni di carbonio, idrogeno e azoto si deve avere la precauzione di mescolare il più che è possibile la sostanza con l'ossido di rame.

il liquido dopo qualche tempo diviene bruno per il separarsi di una polvere nera insieme con piccola quantità di canforossima. La maggior parte di questa si ottiene estraendo il liquido con etere; per evaporazione del solvente si ottiene l'ossima fondente a 120°. Nella soluzione acquosa si trova disciolto nitrato d'argento. La polvere nera che si separa è ossido d'argento; onde nella decomposizione con acqua calda si ha canforossima e nitrato d'argento.

Trattando questo composto argentario con una soluzione diluita e fredda di soda o potassa caustica si separa ossido di argento; sottoponendo poi la soluzione liberata da quest'ossido all'azione di una corrente di acido carbonico si ottiene un precipitato cristallino, che filtrato e seccato sopra acido solforico si presenta col punto di fusione e le altre proprietà della canforossima.

Cosicchè tanto gli idrati alcalini a freddo, che l'acqua a caldo ridanno la stessa ossima da cui si parte.

Azione del nitrato mercurioso sulla canforossima.

Il nitrato mercurioso ⁽¹⁾ aggiunto alla soluzione nitrica della canforossima fatta nelle stesse condizioni indicate per il composto argentario, dà un precipitato bianco, cristallino, che non annerisce affatto alla luce, e che bruciato deflagra come il composto di argento. Esso fonde a 136° decomponendosi all'istante in una massa gialliccia. Essendo quasi insolubile nei comuni solventi organici, alcool, etere, benzolo ecc.; per le analisi ci siamo serviti del composto ottenuto aggiungendo alla soluzione nitrica diluita di canforossima, nitrato mercurioso, lavato sul filtro con acido nitrico diluito e dopo seccato, lavato con benzolo e tenuto quindi nel vuoto sopra acido solforico.

Analisi:

Gr. 0,3850 di sostanza dettero	gr. 0,2486 di CO ² e	gr. 0,2470 di H ² O
" 0,3810	" " "	0,2384 " " "
" 0,3475	" " "	0,2225 " " "
" 0,3884	" " "	cm. 20 di N t = 15° H = 767 mm.
Gr. 0,5203 di sostanza dettero	gr. 0,3584 di HgCl	
" 0,4195	" " "	0,2848 di HgS

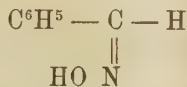
	Calcol. per C ¹⁰ H ¹⁷ N ³ O ⁷ Hg ²	Trovato		
C %	17,36	17,61	17,06	17,46
H	6,68	7,12	7,23	7,19
N	6,07			6,02
Hg	57,93	58,3	58,53	

(1) Il nitrato mercurico non produce alcun precipitato.

I dati analitici portano alla formola grezza $C^{10}H^{17}N^3O^7Hg^2$ risultante da una molecola di canforossima e due molecole di nitrato mercurioso.

Trattando questo composto di mercurio con acqua a caldo, si separa mercurio metallico, e dalla soluzione si estrae con etere un prodotto resinoso che non fu potuto identificare; invece trattando il composto con soda o potassa caustica diluita e a freddo, si separa ossido di mercurio nero e dalla soluzione filtrata l'acido carbonico precipita la canforossima fondente a 120° .

Azione del nitrato d'argento sulla anti-benzaldossima.



Sciogliendo l'anti-benzaldossima oleosa in acido nitrico diluito e al liquido filtrato aggiungendo nitrato d'argento in soluzione concentrata (20 %), si ha subito un precipitato bianco, cristallino, costituito da laminette sottilissime che imbruniscono alla luce e fondono a 125° - 128° . Questo composto è solubile nell'alcool dal quale facilmente cristallizza; è poco solubile nell'etere e nel benzolo. Cristallizzato fonde a 129° - 130° . Scaldato su una lamina di platino brucia deflagrando e lascia residuo d'argento.

Analisi:

Gr. 0,3212 di sostanza dettero gr. 0,4785 di CO^2 e gr. 0,1980 di H^2O
 " 0,2818 " " cm. 24, 8 di N t = 16° H = 753,5 mm.
 Gr. 0,3773 di sostanza dettero gr. 0,0974 di argento
 " 0,4527 " " " 0,1179 "

		Calcol. per $C^{14}H^{14}N^3O^5Ag$	Trovato
Carbonio	%	40,77	40,62
Idrogeno	"	3,4	3,73
Azoto	"	10,19	10,16
Argento	"	26,21	25,83 26,06

Le analisi di questa sostanza portano alla formola $C^{14}H^{14}N^3O^5Ag$ che risulterebbe, analogamente al composto argentario della canforossima, di due molecole di benzaldossima ed una molecola di nitrato d'argento.

Trattando questo composto argentario con l'acqua all'ebollizione si scioglie e si separa dopo qualche tempo un poco di ossido di argento come nel caso della canforossima; dal liquido si estrae con etere un olio che riduce il liquido di Fehling, ha l'odore dell'ossima e che disciolto nuovamente in acido nitrico diluito e trattato con nitrato di argento dà un precipitato bianco identico a quello che si ottiene dall'ossima di partenza. Evidentemente l'olio è l'antibenzaldossima. Trattando invece questo composto argentario con una soluzione diluita di soda o di potassa caustica a freddo ed esponendo alla

corrente di acido carbonico il liquido filtrato, non si separa più l'anti-ossima oleosa, ma si ottiene un precipitato bianco che senza essere cristallizzato da alcun solvente fonde a 120° e, se rapidamente scaldato, a 125° . Evidentemente è la sin-benzaldossima.

Si passa perciò da un composto al suo stereoisomero.

Si noti bene che facendo una soluzione nitrica a freddo della antibenzaldossima oleosa, e trattando prima con soda caustica e quindi con acido carbonico, estraendo poi la soluzione con etere ed evaporando quest'ultimo, si ha un prodotto oleoso.

Azione del nitrato mercurioso sulla antibenzaldossima.

Come la canforossima, anche la benzaldossima dà un composto con il nitrato mercurioso.

Aggiungendo nitrato mercurioso in soluzione concentrata ad una soluzione nitrica della antibenzaldossima, si ottiene il precipitato cristallino, di colore leggermente giallo, il quale lavato sul filtro con acido nitrico diluito e seccato, fonde a 92° decomponendosi immediatamente.

Anche questo si ottiene in scagliette sottili splendenti, che non anneriscono alla luce. Come il composto della canforossima, questo della benzaldossima non si potè cristallizzare da alcun solvente.

Analisi:

Gr. 0,3654 di sostanza dettero gr. 0,2980 di CO^2 e gr. 0,081 di HO^2
 " 0,4724 " " " 0,2890 di HgCl
 " 0,4481 " " cm. 29,4 di $\text{N t} = 15^{\circ}$ $\text{H} = 754,5$ mm.

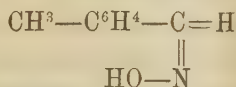
	Calcol. per forma $\text{C}^7\text{H}^7\text{N}^2\text{O}^4\text{Hg}$		Trovato
Carbonio	%	21,91	22,24
Idrogeno	"	1,82	2,43
Azoto	"	7,3	7
Mercurio	"	52,2	51,98

I dati analitici corrispondono alla formola grezza $\text{C}^7\text{H}^7\text{N}^2\text{O}^4\text{Hg}$ che risulta da una molecola di benzaldossima e una molecola di nitrato mercurioso.

Questo composto differisce dal composto argentario della benzaldossima per una molecola in meno di ossima, e differisce dal composto di mercurio della canforossima per una molecola in meno di nitrato mercurioso. Esso trattato a caldo con acqua separa mercurio metallico e fornisce un prodotto oleoso dal quale si può riottenere il composto di mercurio identico a quello di partenza.

Anche questo, trattato con soda o potassa caustica, dà ossido mercurioso e il liquido filtrato fornisce con l'acido carbonico lo stereoisomero-sin.

Azione del nitrato d'argento
sulla meta-dimetil-antibenzaldossima.



Anche con le meta-dimetil-antibenzaldossima per l'azione del nitrato d'argento si ottenne un precipitato bianco, cristallino, fondente nettamente a 150° che scaldato su lamina di platino deflagra e lascia residuo d'argento. Questo composto molto probabilmente è il composto *argentino* della meta-dimetil-sinbenzaldossima, del quale non si sono fatte le analisi avendone a nostra disposizione poca quantità.

Azione del nitrato d'argento sulla isonitrosocanfora.

L'isonitrosocanfora differisce, come è noto, dalla canforossima per avere il gruppo ossimico NOH al posto dei due idrogeni del metilene, mentre la canforossima ha lo stesso gruppo al posto dell'ossigeno chetonico.

Il composto di cui ci siamo serviti era un miscuglio di stereoisomeri, poichè fondeva a 128°-132°, mentre l'isonitrosocanfora fonde a 152°-154° (1).

Alla soluzione nitrica di questa sostanza si aggiunse al solito una soluzione concentrata di nitrato d'argento. Il precipitato cristallino che va formandosi lentamente, raccolto, seccato e cristallizzato dal benzolo fonde a 136°-137° decomponendosi. Esso è solubile in alcool, etere, benzolo, dal quale si hanno cristalli molto ben definiti che anneriscono difficilmente alla luce. Anche questo composto riscaldato deflagra e lascia residuo d'argento.

Analisi:

Gr. 0,3024 di sostanza dettero gr. 0,0610 di argento.

Gr. 0,2751 " " cm. 18,8 di N t = 14,8°. H = 747 mm.

	Calc. per form. C ²⁰ H ³⁰ N ³ O ⁷ Ag	Trovato
Argento %	20,30	20,17
Azoto "	7,89	7,87

(1) Per preparare l'isonitrosocanfora abbiamo seguito il metodo di Claisen e Manasse (Annalen 274, 73) che consiste nel fare agire sulla soluzione eterea della canfora sodio e nitrito di amile. Il composto che si ottiene non è unico; fonde prima a 120° circa, poi per successive cristallizzazioni o da un miscuglio di ligroina e benzolo o dall'alcool metilico che contenga qualche goccia di acido cloridrico fumante, il punto di fusione va a 134°, finalmente a 152°-154°. Questa variazione del punto di fusione è dovuta al fatto che l'isonitrosocanfora è un miscuglio di due stereoisomeri dei quali uno fonde a 152°-154°, l'altro a temperatura più bassa.

Questi dati portano alla formola $C^{20}H^{30}N^3O^7Ag$ risultante da due molecole di isonitrosocanfora e una molecola di nitrato d'argento, onde il sale argentario dell' isonitrosocanfora ha composizione molecolare uguale a quello della canforossima e della benzaldossima.

Trattando questo composto con soda o potassa caustica diluita e a freddo, e sottoponendo il liquido filtrato alla corrente di acido carbonico, si ottiene un precipitato bianco che cristallizzato dall'etere fonde a 152° . Questo punto di fusione coincide con quello dello stereoisomero fondente a temperatura più elevata. Ora essendo partiti dal miscuglio di stereoisomeri fondente a 128° - 132° , ed ottenendo nella decomposizione quello meno fusibile, crediamo che si possa ammettere che nell'atto della formazione del composto argentario lo stereoisomero più fusibile si trasformi in quello fondente a temperatura più alta, come avviene nel caso della benzaldossima.

La formazione di questo composto argentario potrebbe dunque essere un mezzo per ottenere direttamente l'isomero dell'isonitrosocanfora fondente a temperatura più elevata, evitando in tal modo le ripetute cristallizzazioni.

Azione del nitrato mercurioso sull' isonitrosocanfora.

L'isonitrosocanfora dà un composto anche con il nitrato mercurioso, che si ottiene seguendo le norme esposte per la preparazione dei composti già descritti. Il precipitato finalmente cristallino tende ad un colore leggermente giallo. Esso fu raccolto sul filtro e lavato con acido nitrico diluito, quindi seccato e lavato poi con benzolo a freddo.

Fonde a 132° decomponendosi immediatamente. Scaldato anche questo deflagra come i composti precedenti.

Analisi:

Gr. 0,2569 di sostanza dettero gr. 0,2004 di CO^2 e gr. 0,0731 di H^2O .

" 0,2205 " " " 0,1348 di HgS .

" 0,1803 " " " cm. 9,4 di N t = $22^\circ.5$ $H = 761$ mm.

	Calc. per form. $C^{20}H^{30}N^3O^{13}Hg^3$	Trovato
Carbonio %	20,88	21,27
Idrogeno "	2,61	3,16
Azoto "	6,09	5,88
Mercurio "	52,30	52,7

I dati analitici corrispondono alla formola $C^{20}H^{30}N^3O^{13}Hg^3$ che risulterebbe dall'unione di due molecole di isonitrosocanfora con tre molecole di nitrato mercurioso.

Anche questo composto trattato con gli alcali ed acido carbonico dà lo stereoisomero fondente a temperatura più elevata come nel caso del com-

posto argentario, benchè per preparare questo composto mercurioso siamo anche partiti dall'isonitrosocanfora fusibile a 132°.

Riassumendo. — L'azione del nitrato d'argento sulle ossime accennate dà luogo a composti argentici appartenenti tutti ad un medesimo tipo, corrispondente a due molecole di ossima ed una molecola di nitrato d'argento. L'azione invece del nitrato mercurioso dà luogo a composti mercuriosi di tipo diverso tra di loro; nel caso della benzaldossima il composto corrisponde alla somma di una molecola di ossima con una molecola di nitrato mercurioso; nel caso della canforossima il composto corrisponde ad una molecola di ossima e due molecole di nitrato mercurioso, e nel caso dell'isonitrosocanfora corrisponde a due molecole di ossima e tre molecole di nitrato mercurioso.

Abbiamo provato le medesime reazioni anche su alcune ossime della serie alifatica, il triossimidometilene, l'acetossima, l'acetaldoxima.

In tutti questi casi si sono avuti risultati negativi.

Si sottoposero all'azione del nitrato d'argento e del nitrato mercurioso la santoninossima, la salicilaldossima, la chinonmonossima, la chinondiossima e la canforadiossima. Solo nel caso della salicilaldossima con il nitrato mercurioso si ottenne un precipitato cristallino.

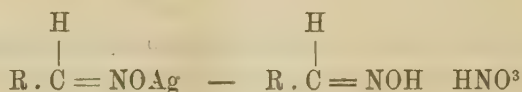
Composti di addizione di alcune ossime (acetossima, benzaldossima ecc.) con il CuBr e CuCl, della composizione $(R.NOH)_2 + CuCl$ aveva ottenuto W. Comstock ⁽¹⁾ ed aveva pure notato il fatto della trasposizione molecolare nelle ossime stereoisomere. Pur tuttavia egli non fece considerazioni intorno alle loro formole, considerazioni che ci sembra ora opportuno di fare per questi composti che le ossime danno con HgNO₃ e con AgNO₃. Nei composti argentici non si può ammettere che il nitrato d'argento si sommi semplicemente con le due molecole di ossima, escludendo l'intervento di una reazione chimica, perchè non si avrebbe l'interpretazione del fatto notevole che si verifica quando l'ossima può esistere sotto due forme tautomeriche, della trasformazione cioè di una forma nell'altra, come nella benzaldossima e nell'isonitrosocanfora, appartenendo i composti argentici ad una forma di ossima diversa da quella di partenza. Riferendosi al caso della benzaldossima, l'ipotesi secondo noi più attendibile è la seguente, che si basa su alcuni dati di fatto e sul noto comportamento delle ossime stereoisomere.

Si sa per es. che mentre la *antibenzaldossima* si trasforma nell'isomero *sin* per mezzo dell'acido cloridrico in soluzione eterea a temperatura ordinaria, invece i sali della *sin-benzaldossima* in soluzione acquosa, nella quale sono in

⁽¹⁾ Amer. Chem. J. 19, 484-92.

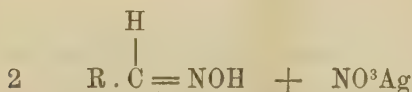
gran parte idrolizzati, si trasformano nei sali dell'isomero *anti* che è più stabile. Onde si può dedurre che se l'antiossima allo stato libero è più stabile della sin-ossima, i sali invece della sin-ossima sono più stabili di quelli dell'antiossima.

L'ipotesi è questa: la soluzione nitrica dell'antibenzaldossima, essendo le ossime basi deboli, conterrebbe l'ossima *anti*, il nitrato dello stereoisomero ed acido nitrico. Aggiungendo nitrato d'argento a questa soluzione, esso reagirebbe con la antibenzaldossima libera, dando il sale d'argento dello stereoisomero, il quale precipiterebbe cristallizzando con una molecola di nitrato della sin-benzaldossima preesistente nella soluzione. Dimodochè il sale argentario risulterebbe dall'unione di due sali dell'ossima, il sale metallico e il nitrato.



i quali formerebbero un cristallo misto tanto dalle soluzioni nitriche diluite quanto dalle soluzioni benzoliche.

Secondo l'ipotesi invece della semplice addizione di una molecola di nitrato d'argento a due molecole di ossima



il composto argentario dovrebbe appartenere all'isomero più stabile cioè all'antibenzaldossima.

Questa ipotesi è d'accordo col fatto che trattando la soluzione nitrica dell'antibenzaldossima con gli alcali e con acido carbonico non si ottiene l'isomero *sin*, ma un prodotto oleoso il quale risulterebbe del miscuglio dei due stereoisomeri esistenti nella soluzione, uno allo stato libero, l'altro come nitrato; e d'altra parte si comprende, che decomponendo con acqua bollente i composti argentario e mercurioso della benzaldossima si ottenga la ossima oleosa, data la facile trasformazione dell'isomero *sin* nell'isomero oleoso con acqua a caldo.

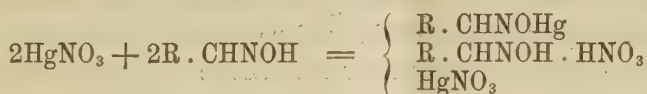
Il peso molecolare del composto argentario della canforossima risulta maggiore di quello calcolato per $\text{C}^{20}\text{H}^{34}\text{N}^3\text{O}^5\text{Ag}$.

Questo fatto non può costituire un'obiezione alla formola da noi data perchè, considerando che il peso molecolare va crescendo col crescere della concentrazione, si può anzitutto prevedere che a più grande diluizione, alla quale sperimentalmente non si può giungere perchè l'abbassamento sarebbe

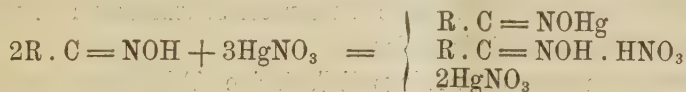
troppo piccolo, il peso molecolare diverrebbe normale; e di più si può interpretare l'abbassamento minore per cui risulta il peso molecolare maggiore o colla formazione di aggregati molecolari, o colla formazione di soluzioni solide; cioè a dire che il solvente cristallizzi insieme con una parte della sostanza disciolta.

Per quanto riguarda la costituzione dei composti di mercurio, si può supporre che tra le ossime e il nitrato mercurioso avvenga la stessa reazione ammessa nel caso dei composti argentici.

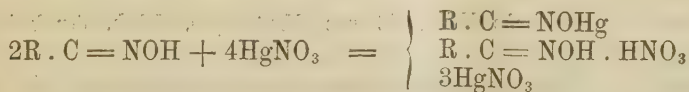
Si possono cioè riferire i composti mercuriosi al tipo dei composti argentici, dai quali differirebbero per avere 1-2-3 molecole di nitrato mercurioso insieme cristallizzate. Il composto della benzaldossima, risultante da una molecola di ossima, si potrebbe spiegare nel modo seguente. Il nitrato mercurioso reagirebbe su una molecola di benzaldossima formando il sale di mercurio dello stereoisomero, il quale cristallizzerebbe con una molecola di nitrato della sin-benzaldossima ed una molecola di nitrato mercurioso.



Quello dell'isonitrosocanfora, che riguardo al contenuto in nitrato mercurioso rappresenta la media tra il composto della benzaldossima e quello della canforossima, poichè risulta da due molecole di ossima e tre di nitrato mercurioso, si può interpretare nello stesso modo, con la differenza che cristallizzerebbe con due molecole di nitrato mercurioso.



Finalmente il composto della canforossima, che contiene più nitrato mercurioso, cristallizzerebbe con tre molecole di quest'ultimo.



Geologia. — *Il Muschelkalk di Boljevici nel Montenegro meridionale*. Nota del dott. ALESSANDRO MARTELLI, presentata dal Socio C. DE STEFANI.

Dopo aver dedicato parte dell'agosto e del settembre 1902 a ricerche geologiche nel territorio a sud-est del Montenegro a confine con l'Albania, non volli rinunciare ad un'escursione, per quanto rapida dato il breve tempo di cui disponevo, nel distretto litoraneo montenegrino fra il Lago di Scutari e l'Adriatico, anche perchè nel mio viaggio dell'anno precedente ero rimasto colpito dalla varietà di costituzione presentata da quella zona montuosa la cui morfologia notevolmente modifica l'insieme del paesaggio carsico, aspro e desolato, che impronta in modo caratteristico la parte settentrionale e occidentale del Montenegro.

Tietze ⁽¹⁾ Baldacci ⁽²⁾ Hassert ⁽³⁾ e Vinassa ⁽⁴⁾ nei loro studi sul Montenegro hanno pure illustrato la regione litoranea che dalla Crmnica e Orahostica — torrenti che dall'estrema dorsale dalmata affluiscono presso Vir nel Lago di Scutari — si estende fino alla Bojana.

La catena costiera che, facendo parte del sistema dinarico, si distende dal Crivosje oltre il Lovćen e l'estremo lembo dalmata di Budua e Spizza fino alla Bojana, dimostra una complessa orografia forse anche per l'irregolare e locale disposizione a scenario delle Alpi Dinariche, le quali secondo le osservazioni di Cvijić ⁽⁵⁾ non manterrebbero sempre invariata la loro predominante direzione NW-SE. A sud del Sutorman la scultura superficiale del Primorje è però assai più facile a riconoscersi trattandosi di una serie di rilievi per lo più paralleli fra loro.

Il baluardo montuoso fra il lago di Scutari e l'Adriatico raggiunge una massima altezza di circa 1600 metri sulla vetta della complessa catena del Rumja a cui fa seguito in territorio albanese quella minore del Tarabos. Dal Rumja fino a Dulcigno, con disposizione tectonica abbastanza regolare

(1) Tietze E., *Geologische Uebersicht von Montenegro*, Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, 1884.

(2) Baldacci L., *Escursione geologico-mineralogica nel Montenegro*. Boll. del Com. geol. ital. vol. VII (1896) pag. 416.

(3) Hassert K., *Beiträge zur physischen Geographie von Montenegro*, II. *Geologische Uebersicht von Montenegro*, Petermann's Mittheilungen, Heft 115, Gotha 1895.

(4) Vinassa de Regny P. E., *Osservazioni geologiche sul Montenegro orientale e meridionale*, Boll. della Soc. Geol. it. vol. XXI (1902), fasc. 3°.

(5) Cvijić J., *Die dinarisch-albanesische Scharung*, Sitzungsber. der. kais. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. CX (december 1901).

e disgiunte da valli allungate da nord-ovest a sud-est, si succedono le pieghe del Lisin e le minori in gran parte eoceniche di Mozura e Biela Gora, le quali, verso il mare s'inclinano e quasi si addossano. La valle di Mirkojevici tra Lisin e Mozura si trova a confine fra le formazioni più antiche a nord-est e quelle eoceniche a sud-est, poichè proprio in questa valle vengono a contatto i calcari triassici con i terreni del *Flysch* in gran parte costituiti da strati di arenaria e argille scagliose in continuazione di quello stesso *Flysch* che saltuariamente, dove l'erosione non l'ha interrotto, si presenta sulla costa dalmata fra Cattaro, Budua e Spizza.

La formazione eocenica consiste in strati di calcari nummulitici che sottostanno al *Flysch* e che a guisa di dorsi calcarei sbarrano quasi diagonalmente la parte sud occidentale di questa regione costiera; essa si distende fino a Dulcigno dove si osserva infine un calcare nulliporico ricco di fossili, e riferibile, secondo il Vinassa, al Miocene medio.

Salvo taluni affioramenti di calcare giurese nei dintorni della Sozina Planina, le formazioni cretacee ippuritiche di Vir ricompariscono in alto sul Sutorman e sulla sommità del contiguo rilievo del Lisin e Mozura fra Antivari e Dulcigno. Però lo sviluppo prevalente è assunto dalla formazione triassica, la quale, nella regione del Rumja fra Vir e Antivari, da una zona arenacea scistosa (strati di Werfen) passa ad una serie di calcari rossi, ceroidi, brecciati e dolomitici e quindi ad altri scisti varicolori che sono associati a rocce eruttive. I calcari rossi e grigi che sovrastano agli scisti sono talora assai ricchi di fossili, ma si può dire che prima del Vinassa nessuno vi abbia fatte raccolte tali da giungere in modo sicuro ad una determinazione dei vari orizzonti là rappresentati.

Negli scisti a sud del Sutorman Tietze trovò un brachiopodo, forse la *Spiriferina fragilis* e perciò ammette come possibile, in mancanza di altri punti di riferimento, la presenza del livello del *Muschelkalk* senza però affermarlo in modo sicuro. Vinassa pure a sud del Passo del Sutorman lungo la vecchia mulattiera per Antivari, ha ritrovato nei calcari rossi e nei sovrapposti grigi una ricca fauna, composta di echini, crinoidi, brachiopodi e molluschi, di recente descritta ⁽¹⁾; dall'elenco delle specie determinate e già note risulta in modo indubitabile l'appartenenza di quella fauna al *Muschelkalk* e in modo più preciso, secondo l'Autore, i calcari rossi appartenerebbero al *Muschelkalk* superiore e quelli grigi con crinoidi rappresenterebbero un orizzonte un poco più alto, tanto che potrebbero ascriversi al piano di S. Cassiano.

Nel Trias del Sutorman ho fatto anch'io buone raccolte ma specialmente fortunata è stata la mia ricerca nel calcare rosso di Boljevici dove

(1) Vinassa de Regny P. E., *Fossili del Montenegro. Fauna dei calcari rossi e grigi del Sutorman*. Memorie della R. Accad. delle Scienze dell'Istituto di Bologna, ser. V, tom. X, 1903.

néssuno, almeno da quanto mi risulta, avrebbe mai osservato fossili. Siccome mi sembra molto interessante la ricca fauna di cefalopodi che di questa località nuova ora si conserva nel Museo geologico del R. Istituto di Studi Superiori di Firenze, ho creduto utile di compierne l'illustrazione che spero al più presto di pubblicare. Con la presente Nota rendo di pubblica ragione i risultati ottenuti dalle mie ricerche geologiche e paleontologiche nel *Muschelkalk* in parola.

Se il calcare rosso di Boljevici per i suoi caratteri litologici presenta una stretta analogia con quello a sud del Passo del Sutorman, che trovasi per altro ad un livello ipsometrico molto più elevato, per la sua posizione geologica se ne distingue bene giacchè l'esame della fauna studiata dal Vinassa farebbe riferire il calcare triassico del Sutormann ad un orizzonte più alto di quello di Boljevici.

Proveniendo da Vir lungo la via carrozzabile, giunti alla fonte prima del villaggio di Boljevici si osserva che gli strati, talora assai potenti, di calcare rosso si sovrappongono ad un complesso di strati arenacei che presentano il carattere degli strati di Werfen e che sono sviluppati pure sul fianco opposto della valle ad occidente della Crmnica. L'inclinazione di detti calcari rossi è di 30° a nord-est ed è probabile che essi facciano parte del fianco settentrionale di quell'anticlinale il cui asse, giusta pure le osservazioni dei succitati geologi, diretto da sud-ovest a nord-est riunirebbe Bukovik, sulla sinistra della Crmnica, e Limljani, che, sempre salendo lungo la via pel Sutorman, s'incontra poco dopo Boljevici. Del resto è probabile che la disposizione degli strati sia talmente complicata da doversi ammettere forse l'esistenza di ripetute pieghe compresse.

Il calcare rosso di Boljevici è in più punti fossilifero, ma più ricco di cefalopodi mi è apparso nelle piccole trincee al principio settentrionale del Villaggio e in modo particolare un poco a nord di esso sopra la strada; anzi in quest'ultima località trovai uno strato pieno zeppo di cefalopodi triassici molti dei quali si mostravano pure sulla superficie denudata della roccia. In queste due località fossilifere fra loro assai vicine, ho constatato una corrispondenza tanto nelle specie che nella proporzione numerica in cui le diverse forme si presentano, e quindi non ho creduto necessario di considerare come distinti i campioni delle due località fossilifere.

Lo stato di conservazione del materiale è per lo più assai buono, tanto che gli esemplari sono in maggioranza completi e provvisti di guscio; però non sempre agevole ne riesce l'isolamento dalla compatta roccia.

All'abbondante numero di esemplari raccolti e in modo particolare di quelli del genere *Ptychites* non corrisponde forse un'adeguata ricchezza di differenti forme, ma in ogni modo la fauna è tale da farci riconoscere in modo sicuro l'età relativa della formazione triassica di Boljevici e la corrispondenza notevolissima col *Muschelkalk* della Schreyer Alpe e con quello

bosnese di Han Bulog e di Haliluci presso Sarajevo. E notevole pure la perfetta identità litologica con i calcari di quest'ultima località, come risulta dagli esemplari da me visti nel Museo geologico di Pisa e dalle affermazioni del prof. De Stefani che visitò le predette località di Bosnia.

Ecco pertanto l'elenco delle forme di cefalopodi determinate:

(Le lettere da *a* a *l* servono di richiamo alle varie zone che sono riportate più sotto allorchè accenno alla comunanza delle specie di Boljevici con quelle note in altre faune e indicano pure in quali località la specie citata è già conosciuta).

Tetrabranchiata-Ammonoidea :

<i>Ceratites trinodosus</i> Mojsisovics	<i>Gymnites</i> nov. f.
(<i>b, c, d, e, f</i>).	<i>Ptychites</i> <i>Oppeli</i> Mojs. (<i>b, c, f</i>).
" <i>evolvens</i> Hauer (<i>f</i>).	" <i>Stachei</i> Mojs. (<i>f</i>).
" <i>falcifer</i> Hau. (<i>f</i>).	" nov. f.
" <i>lennanus</i> Mojs. (<i>b, d</i>).	" <i>reductus</i> Mojs. (<i>b, c, f</i>).
" <i>confr. elegans</i> Mojs. (<i>b, e, f</i>).	" <i>evolvens</i> Mojs. (<i>b, c, d, e, f</i>).
" <i>Loretsi</i> Mojs. (<i>a</i>).	" nov. f.
" <i>binodosus</i> Hau. var. <i>anguste umbelicatus</i> Mojs. (<i>a, d</i>).	" <i>gibbus</i> Benecke (<i>a, b, c, d, e</i>).
<i>Meekoceras reutense</i> Beyrrich sp. (<i>d, e</i>).	" <i>anguste-umbilicatus</i> Boeckh (<i>g</i>).
" nov. f.	" nov. f.
<i>Sybillites</i> <i>confr. planorbis</i> Hau. (<i>f</i>).	" <i>flexuosus</i> Mojs. (<i>b, c, e, f</i>).
<i>Proarcestes Bramantei</i> Mojs. (<i>b, c, e, f, h</i>).	" <i>Studeri</i> Hau. (<i>a, f</i>).
" <i>Spallanzanii</i> Tommasi (<i>h</i>).	" <i>acutus</i> Mojs. (<i>b, c, e, f</i>).
" <i>extralabiatum</i> Mojs. (<i>b, f</i>).	" <i>striatoplicatus</i> Hau. (<i>f</i>).
<i>Procladiscites macilentus</i> Hau. (<i>f, h</i>).	
<i>Nannites spurius</i> Münster sp. (<i>d, e, l</i>).	Tetrabranchiata-Nautiloidea :
<i>Norites gondola</i> Mojs. (<i>b, c, d, f</i>).	<i>Nautilus</i> nov. f.
" <i>subcarinatus</i> Hau. (<i>f</i>).	<i>Orthoceras campanile</i> Mojs. (<i>b, c, e, f, h, i, l</i>).
<i>Megaphyllites sandalinus</i> Mojs. (<i>b, c, d, f</i>).	" <i>politum</i> Klipstein (<i>h</i>).
<i>Monophyllites sphaerophyllus</i> Hau. (<i>b, c, f</i>).	" <i>multilabiatum</i> Hau. (<i>f, h, l</i>).
<i>Sturia Sansovinii</i> Mojs. (<i>b, c, f, h, l</i>).	Dibranchiata-Belemnnoidea :
" nov. f. (<i>p</i>).	<i>Atractites ladinus</i> Salomon (<i>h, i</i>).
<i>Gymnites incultus</i> Beyr. sp. (<i>b, c, e, f, h</i>).	" <i>Boeckii</i> Stürzenbaum (<i>b, c, g, h, i</i>).
" <i>Humboldti</i> Mojs. (<i>b, c, f</i>).	" <i>cylindricus</i> Hau. (<i>b, c, f</i>).
" <i>obliquus</i> Mojs. (<i>b, c, f</i>).	" <i>pusillus</i> Hau. (<i>b, c, f</i>).
" <i>Credneri</i> Mojs. (<i>h</i>).	" <i>obeliscus</i> Mojs. (<i>b, c, f, h, i, l</i>).
" <i>Palmai</i> Mojs. (<i>b, h</i>).	" nov. f.

Ci sono sembrati rari, nel calcare di Boljevici, i fossili non cefalopodi, se si fa eccezione per qualche piccolo brachiopodo riferibile alla *Spirigera marmorea* Bittn. già nota nella Schreyeralm.

Dall'elenco delle specie determinate risalta subito l'*Habitus* del tipico *Muschelkalk*. Il carattere generale della fauna triassica di Boljevici corrisponde, come già abbiamo accennato, a quello della fauna dei calcari e marmi rossi della Schreyer Alpe i cui cefalopodi vennero magistralmente descritti nell'opera classica del Mojsisovics « *Die Cephalopoden der Mediterranen Triasprovinz* (Abhandl. der k. k. geol. Reichsanstalt Bd. X, Wien 1882) » ed assegnati dall'Illustratore alla *facies* povera d'argilla della zona a *Ceratites trinodosus*. Alla stessa zona furono riferiti dal Diener ⁽¹⁾ i cefalopodi dell'altura di Schiechling presso Hallstat, la cui formazione triassica trovasi in immediato collegamento con l'isotipica della Schreyer Alpe, e corrisponde, nella bassa Austria, al calcare inferiore di Reifling i cui fossili vennero studiati dall'Arthaber ⁽²⁾. Infine pure alla stessa *facies* e allo stesso livello del calcare della Schreyer Alpe appartengono i calcari rossi con cefalopodi di Han Bulog e Haliluci presso Sarajevo, cefalopodi che hanno dato argomento a tre monografie dell'Hauer ⁽³⁾. È appunto col *Muschelkalk* di Han Bulog che quello di Boljevici presenta le più grandi analogie.

Delle cinquanta specie da me citate, 8 sono nuove e 42 già note. Prendendo a considerare solo queste ultime, risulta che la fauna di Boljevici, secondo le conoscenze attuali, ha a comune:

4	forme con la zona a <i>Ceratites binodosus</i>	del <i>Muschelkalk</i> alpino inferiore (a)
24	" " " "	<i>trinodosus</i> della Schreyer Alpe (b)
20	" " " "	dell'Altura di Schiechling (c)
9	" " " "	del <i>Muschelkalk</i> lombardo (d)
11	" " " "	del " tirolese (e)
29	" " " "	del " della Bosnia (f)
2	" " " "	<i>Trachyceras Reitzi</i> delle Alpi meridionali (g)
13	" " " "	<i>Archelaus</i> della Carnia occidentale (h)
4	" " " "	della Marmolata (i)
5	" " " "	et <i>Aon</i> del calcare di Esino (l)

(1) Diener C., *Die triadische Cephalopoden-Fauna der Schiechlinghöhe bei Hallstatt*, Beiträge zur Paläont. und Geol. Oesterreich-Ungarns und des Orients, Bd. XIII, H. 1, Wien 1900.

(2) Arthaber G., *Die Cephalopoden-Fauna der Reiflingerkalke*, ibid. Bd. X, Wien 1896.

(3) Hauer F., *Die Cephalopoden des bosnischen Muschelkalkes von Han Bulog bei Sarajevo*, Denkschr. der k. k. Akad. der Wissensch. in Wien, Bd. LIV, 1887. — *Beiträge zur Kenntniss der Cephalopoden aus der Trias von Bosnien*, I. *Neue Funde aus dem Muschelkalk von Han Bulog bei Sarajevo*, ibid. Bl. LIX, 1892. — II. *Nautilen und Ammoniten mit ceratitischen loben aus dem Muschelkalk von Haliluci bei Sarajevo*, ibid. Bd. LXIII, 1896.

Della zona a *C. binodosus* il solo *Ceratites Loretzi* non era conosciuto altrove, mentre anche la var. *anguste-umbilicata* del *Ceratites binodosus* era nota, secondo il Mojsisovics, nel Trias medio lombardo insieme con altre forme della Schreyer Alpe, e non solo nella zona propria del tipo che caratterizzerebbe un livello immediatamente inferiore a quello di Han Bulog e di Boljevici. Del resto la loro presenza non può influire sulla determinazione dell'orizzonte una volta che si trovano nello stesso calcare a numerosi *Ptychites* e a *Ceratites trinodosus*, il quale sempre si presenta ad un livello costante. In linea generale potremmo addurre la stessa ragione per il *Ptychites anguste-umbilicatus* e per le forme comuni pure alle zone successivamente superiori a quella rappresentata in modo non dubbio, dalla fauna di Boljevici. Tuttavia osserveremo ancora che delle 13 specie a comune con quelle dei calcari rossi e grigi del Monte Clapsavon (Carnia occidentale) studiate dal Tommasi (1), 10 erano già note nella zona a *C. trinodosus* della Schreyer Alpe e della Bosnia, cosicchè le tre sole specie che rimarrebbero — *Proarcestes Spallanzani*, *Gymnites Credneri* e *Atractites ladinus* — e che sono rappresentate nella nostra collezione da un solo esemplare ciascuno, non possono di certo influire sulle nostre conclusioni perchè è straordinariamente preponderante il numero delle specie e degli individui che debbono senz'altro ascriversi alla più volta nominata zona del *C. trinodosus*.

Nemmeno le poche specie citate a comune con la fauna della Marmolata e del calcare di Esino possono dirsi forme caratteristiche perchè, in particolare gli *Orthoceras* e gli *Atractites*, mostrano un *habitat* abbastanza esteso, tanto che oltre al presentarsi pure nel *Muschelkalk* della Schreyer Alpe e della Bosnia, compariscono come più giovani elementi geologici anche nel Trias medio di Boljevici.

Le specie nuove da noi descritte sono tutte affini a forme già conosciute nella Schreyer Alpe o ad Han Bulog, e siccome fanno parte di una fauna dove abbondano solo i rappresentanti della zona a *C. trinodosus*, il numero complessivo delle specie note nella *facies* povera d'argilla della zona predetta sale così a 181. Infatti Mojsisovics ne ha enumerate 86; Hauer 120, delle quali 48 si accordano con quelle descritte dal Mojsisovics, 4 appartengono a specie fino al 1892 conosciute solo nel Trias superiore e 68 sono nuove; Arthaber e Diener ne aggiunsero altre 11; e finalmente a Boljevici se ne conoscono a tutt'oggi 8 nuove e 4 il cui *habitat* deve venire esteso fino a questa zona.

Rimane ora a vedere a quale livello geologico corrisponda la zona a *Ceratites trinodosus*.

(1) Tommasi A., *La fauna dei calcari rossi e grigi del Monte Clapsavon nella Carnia occidentale*, Palaeontographia Italica, vol. V (1899).

Seguendo la ripartizione del Trias alpino esposta dal Bittner ⁽¹⁾ secondo cui tutta la serie fra gli strati di Werfen e il Raibliano viene assegnata al *Muschelkalk* — alla sua volta suddiviso in piano di Virgloria o di Recoaro inferiormente, e Ladinico (Norico di Mojsisovics) superiormente — il calcare di Boljevici verrebbe a corrispondere appunto alla parte inferiore del *Muschelkalk* ossia al *Muschelkalk alpino* caratterizzato dalle zone a *C. binodosus* e *trinodosus*. Infine, in un'ulteriore suddivisione del *Muschelkalk alpino*, si distingue alla base la zona a *C. binodosus* e in alto la zona a *C. trinodosus*.

Concludendo dunque, si può affermare con sicurezza che il calcare rosso a cefalopodi di Boljevici deve essere riferito alla parte più alta del *Muschelkalk* inferiore.

CORRISPONDENZA

Ringraziarono per le pubblicazioni ricevute:

La R. Accademia delle scienze di Lisbona; la Società geologica di Sydney; la Società zoologica di Tokyo; il Museo britannico di Londra; la R. Scuola navale superiore di Genova; la R. Scuola superiore d'Agricoltura di Portici; l'Istituto tecnico superiore di Berna; il R. Istituto meteorologico di Budapest; l'Osservatorio meteorologico del M. Bianco; l'Osservatorio di San Fernando; il Museo di scienze ed arti dell'Università di Pensilvania.

(1) Bittner A., *Bemerkungen zur neuesten Nomenclatur der alpinen Trias*, pag. 17, Wien 1896.

V. C.